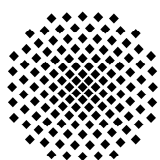
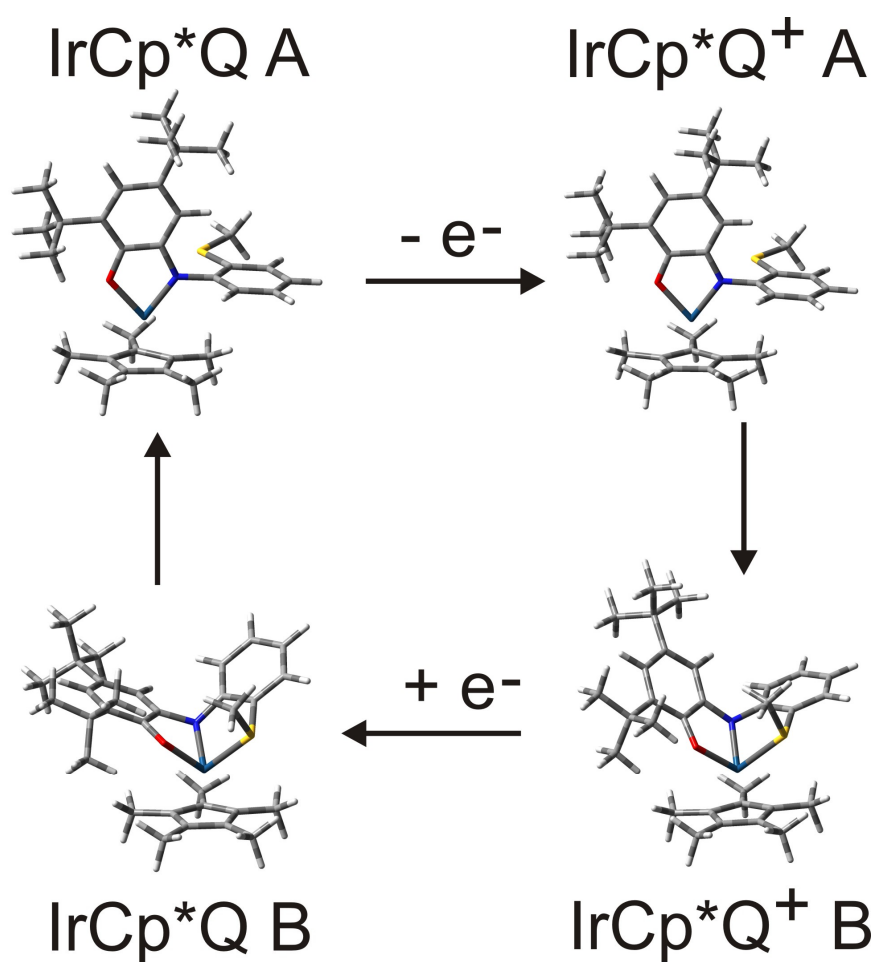


Ralph Hübner

Elektronentransferverhalten in redoxaktiven Übergangsmetallkomplexen



Universität Stuttgart
Germany

Elektronentransferverhalten in redoxaktiven Übergangsmetallkomplexen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Ralph Otto Wilhelm Hübner

aus Schwäbisch Gmünd

Hauptberichter : Prof. Dr. Wolfgang Kaim

Mitberichter : Prof. Dr. Dietrich Gudat

Tag der mündlichen Prüfung: 22.06.2011

für meine Oma

Gertrud Weber (geb. Steinle)

für meine Mutter

Isolde Hübner (geb. Weber)

für meine bessere Hälfte

Alexa Paretzki

*„Ich war immer bereit zu kämpfen,
aber ich habe die Grenzen meiner Kräfte erreicht.“*
Karl Theodor zu Guttenberg

„All in all it`s just another brick in the wall”
Roger Waters

„Life can change in an instant“
Ever Y. Hunter

Danksagung

Für alle die diese Arbeit möglich gemacht haben.

Diese Arbeit wurde von Januar 2008 bis Dezember 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt. Die Fertigstellung dieser Arbeit wäre ohne eine Vielzahl an Personen nicht möglich gewesen, deswegen möchte ich ihnen danken.

Herrn Professor Doktor Wolfgang Kaim für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Für seine Geduld, seinem wissenschaftlichen Interesse, sowie seiner kostbaren und wertvollen Zeit. Für die vielen Möglichkeiten und Freiheiten, die es woanders nicht gibt.

Meiner Freundin Alexa Paretzki ohne die ich diese Arbeit nicht hätte fertig stellen können. Danke für die Diskussionen, Durchsicht des Manuskriptes, Zeit, ESR-Messungen und Simulationen. Danke das es Dich gibt Sonnenschein.

Herrn Professor Doktor Dietrich Gudat für die Übernahme des Mitberichters, sowie Herrn Professor Doktor Joris van Slageren für den Vorsitz der mündlichen Prüfung.

Meinem Freund Herrn Denis Bubrin ohne den ich ganz schön einsam gewesen wäre. Danke für die vielen Einkristallmessungen und Strukturösungen.

Frau Doktor Brigitte Schwederski für Ihre Hilfe bei der Übersetzung ins Englische, die Gespräche und die viele zusätzliche Arbeit.

Frau Lisa Steudel für manche ESR-Messung.

Herrn Jan Fiedler für die Durchführung einiger UV/Vis/NIR-spektroelektrochemischer Messungen.

Herrn Stanislav Zalis für die Durchführung der DFT-Rechnungen.

Dr. B. Sarkar ohne dessen Zureden ich keine Promotion begonnen hätte.

Allen ehemaligen, gegenwärtigen und zukünftigen „*Kaimlingen*“ für ihre wissenschaftliche Vorarbeit, Diskussion und Klärung wissenschaftlicher Sachverhalte. Besonders Frau Dr. Monika Bach, Angela Winkelmann, Dr. Sayak Roy und Dr. Atanu Kumar Das.

Mein dank gilt des Weiteren Frau Doktor Sabine Strobel, Herrn Doktor Ingo Hartenbach, Herrn Doktor Falk Lissner und Herrn Professor Doktor Thomas Schleid für die vielen Messungen und Rechnungen meiner Einkristalle.

Den Angehörigen des Institutes für Anorganischen Chemie der Universität Stuttgart. Besonders hervorzuheben sind Herr Dr. Otto Mundt, Martin Jergler, Frau Sumati Panicker-Otto, Frau Török und Frau Barbara Förtsch.

Mein Dank gilt ebenfalls meinen 13 Forschungspraktikanten: Maria Dörfel, Robert Hoffmann, Mario Jauker, Sara Kämper, Harald Henning, Sonja Schmid, Willi Fillipou, Winfried Elhard, Isabell Brändle, Regina Guip, Anita Drodz, Sebastian Löw und Sebastian Weber.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

1.1 Einleitung	1
----------------	---

Kapitel 2

Quadratisch-planare Bis-Chinon-Kupferkomplexe mit Q_a und Q_z

2.1 Allgemeines	7
2.2 Synthese und Charakterisierung	7
2.3 Molekülstruktur	9
2.4 Elektrochemie	11
2.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	13
2.6 X-Band-ESR-Spektroskopie	15
2.7 Zusammenfassung	15

Kapitel 3

Quadratisch-planare Bis-Chinon-Komplexe des Nickels mit Q_z und Q_a

3.1 Allgemeines	17
3.2 Synthese und Charakterisierung	17
3.3 Molekülstruktur	18
3.4 Elektrochemie	19
3.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	21
3.6 X-Band-ESR-Spektroskopie	23
3.7 Zusammenfassung	24

Kapitel 4

Homoleptische Bis-Chinon-Komplexe des Cobalts mit Q_y , Q_z und Q_a

4.1 Allgemeines	25
4.2 Synthese und Charakterisierung	25
4.3 Elektrochemie	26
4.4 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	28
4.5 X-Band-ESR-Spektroskopie	31
4.6 Zusammenfassung	32

Kapitel 5

Quadratisch-planare Bis-Chinon-Komplexe des Platins und Palladiums mit Q_z und Q_a

5.1 Allgemeines	34
5.2 Synthese und Charakterisierung	34
5.3 Molekülstruktur	36
5.4 Elektrochemie	38
5.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	41
5.6 X-Band-ESR-Spektroskopie	42
5.7 Der Vergleich zu $[Pt(Q_y)NEt_3]$ und $[Pd(Q_y)NEt_3]$	45
5.8 Fluoreszenzspektroskopie	47
5.9 Reaktivität und Nebenprodukte	47
5.10 Zusammenfassung	48

Kapitel 6

Heteroleptische metallorganische Cp^{*}M^{III}-Komplexe mit Q_x, Q_y und Q_a (M = Rh, Ir)

6.1 Allgemeines	51
6.2 Synthese und Charakterisierung	51
6.3 Molekülstruktur	53
6.4 Elektrochemie	54
6.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	59
6.6 X-Band-ESR-Spektroskopie	61
6.7 Zusammenfassung	61

Kapitel 7

Oktaedrische Bis-Chinon-Verbindungen des Rhodiums und Iridiums mit Q_y

7.1 Allgemeines	64
7.2 Synthese und Charakterisierung	64
7.3 Molekülstruktur	65
7.4 Elektrochemie	67
7.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	68
7.6 X-Band-ESR-Spektroskopie	70
7.7 Zusammenfassung	71

Kapitel 8

Oktaedrische Bis/Tris-Chinon-Verbindungen des Osmiums mit Q_y und Q_x

8.1 Allgemeines	72
8.2 Synthese und Charakterisierung	72
8.3 Molekülstruktur	77
8.4 Elektrochemie	80
8.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	82
8.6 X-Band-ESR-Spektroskopie	87
8.7 Zusammenfassung	90

Kapitel 9

2,2'-Azobispyridinderivate

9.1 Allgemeines	91
9.2 Synthese und Charakterisierung	92
9.3 Molekülstruktur	94
9.4 Elektrochemie	95
9.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	97
9.6 X-Band-ESR-Spektroskopie	103

Kapitel 10

Untersuchungen zu einkernigen Bisbipyridinkomplexen der Form [M^{II}(bpy)₂(abpy-X)]²⁺ (M = Os, Ru)

10.1 Allgemeines	105
10.2 Synthese und Charakterisierung	105
10.3 ¹ H- und ¹ H, ¹ H-COSY-NMR-Spektroskopie	106
10.3 Molekülstruktur	107
10.4 Elektrochemie	109

10.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	113
10.6 X-Band-ESR-Spektroskopie	121

Kapitel 11

Zweikernige Osmiumverbindungen mit den Komplexfragmenten $[\text{Os}(\eta^6\text{-Aren})]$ (Aren = Cymol (cym) und Hexamethylbenzol (hmb))

11.1 Allgemeines	123
11.2 Synthese und Charakterisierung	124
11.3 Molekülstruktur	125
11.4 Elektrochemie	127
11.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	129
11.6 X-Band-ESR-Spektroskopie	134

Kapitel 12

Dinukleare Osmiumverbindungen der Form $[(\text{bpy})_2\text{Os}]_2\mu\text{-L}]^{2+}$ (L = boppz, boptz)

12.1 Allgemeines	137
12.2 Synthese und Charakterisierung	138
12.3 Elektrochemie	139
12.4 ESR-Spektroskopie	141
12.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	141

Kapitel 13

13.1 Experimentelles	145
----------------------	-----

Kapitel 14

14.1 Zusammenfassung	183
14.2 Summary	189

Kapitel 15

15.1 Perspektive	194
------------------	-----

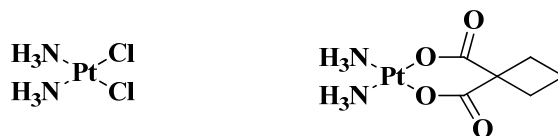
Anhang

A) Kristallstrukturtabellen	199
B) Literatur	203
C) Abkürzungsverzeichnis	212
D) Abbildungsverzeichnis	214
E) Tabellenverzeichnis	222
F) Verzeichnis der Schemata	225
Lebenslauf	228

1. Kapitel

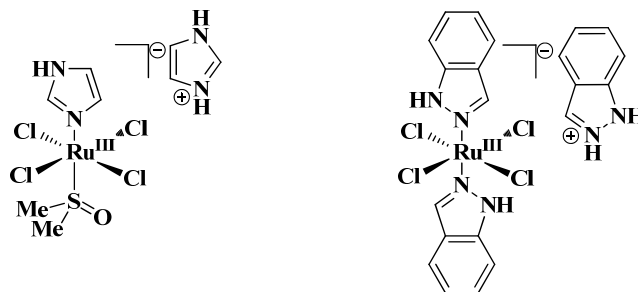
1.1 Einleitung

Spätestens seit 1969, nach der Entdeckung der Antitumoraktivität des *cis*-Platins (Schema 1.1.1) von Barnett Rosenberg^[1,2], ist das wissenschaftliche Interesse an Übergangsmetallkomplexen stark gestiegen. Neben der Erforschung des cytotoxischen Wirkungsmechanismus^[3,4] wurde versucht, die durch Therapie mit *cis*-Platin verursachten Nebenwirkungen zu unterdrücken sowie die Effektivität und das Wirkungsspektrum des Medikamentes zu verbessern. Erste Erfolge konnten durch Einsatz des sogenannten Carboplatins^[5] (Schema 1.1.1) verzeichnet werden, dessen Halbwertszeit im Blutplasma bei 37°C 30 Stunden beträgt, wohingegen die Halbwertszeit des *cis*-Platins nur zwischen 1.5 und 3.6 Stunden liegt.



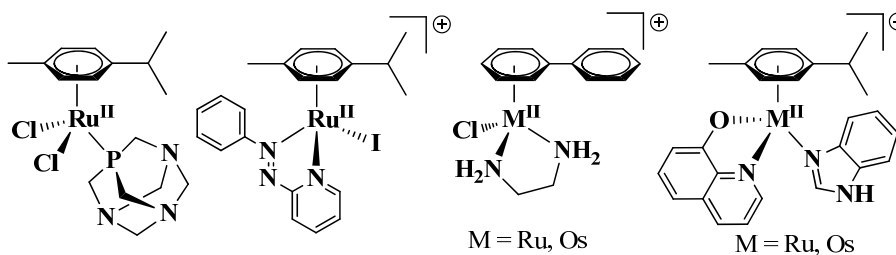
Schema 1.1.1 *cis*-Platin : *cis*-Diammindichloroplatin(II) (links), Carboplatin : (1,1-Cyclobutandicarboxylato)diamminplatin(II) (rechts).

Das Interesse an rutheniumhaltigen Antikrebsmedikamenten ist rapide gestiegen, seit das NAMI-A ((ImH⁺)[Ru^{III}Cl₄(Im(*S*-dmsco))] (Im = Imidazol) und das KP1019 ((IndH⁺)[Ru^{III}Cl₄(Ind)₂] (Ind = Indazol) (Schema 1.1.2) erfolgreich die erste Phase der klinischen Tests durchlaufen haben^[6]. Die biologische Aktivität (beinhaltet die Antitumoraktivität) von Rutheniumkomplexen wurde zuerst von Dwyer^[7] und Mitarbeitern in den fünfziger Jahren berichtet, geriet aber aufgrund von Rosenbergs Arbeiten wieder in Vergessenheit.



Schema 1.1.2 NAMI-A (links), KP1019 (rechts).

Die Entwicklung der Ruthenium(II)verbindungen^[8] (Schema 1.1.3) geht in Richtung von luftstabilen metallorganischen Komplexen, deren Halogenligand im wässrigen Medium bei pH = 7.4 und niedriger Chloridkonzentration durch Wasser substituiert werden kann, die jedoch bei Erhöhung der Chloridkonzentration eine Umkehrung dieser Reaktivität zeigen.



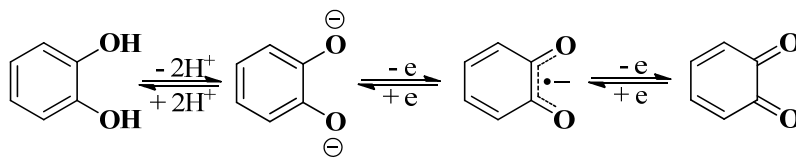
Schema 1.1.3 Repräsentative, auf Antitumoraktivität getestete metallorganische Ruthenium- und Osmiumverbindungen.

Die Zytotoxizität dieser und verwandter Verbindungen beruht vermutlich auf der Bindung der Wasseraddukte an die DNA in einer ähnlichen Weise, wie es auch für das *cis*-Platin vorgeschlagen^[9] wurde. Durch Modifikation^[10] des Zentralmetalls (Osmium anstatt Ruthenium) oder Änderung der Arenliganden bzw. Einführung eines chelatisierenden Liganden kann die Stabilität, die Kinetik der Chlorid-Wasser-Substitution sowie die zelluläre Aufnahme abgestimmt werden. Einige dieser Verbindungen sind für ihre ausgezeichnete Wasserlöslichkeit und hohe Stabilität gegenüber Wasser bekannt. Sie werden unverändert ins Cytoplasma aufgenommen und fungieren dort als Katalysator der Oxidation von Glutathion durch O₂, was zum Zelltod durch erhöhten zellulären oxidativen Stress (Apoptosis) führt^[11]. Bemerkenswert ist der ungewöhnliche Mechanismus, bei dem die Thiolatgruppe des Glutathion nucleophil an die Azogruppe und nicht an das Ruthenium(II)zentrum addiert. Dieser ungewöhnliche Mechanismus scheint ebenso für die Zytotoxizität des [Ru^{II}(azpy)₂Cl₂] und [Ru^{II}(azpy)₃]²⁺ (azpy = 2-Arylazopyridin) verantwortlich zu sein, die von Reedijk^[12] und Mitarbeitern intensiv untersucht wurde.

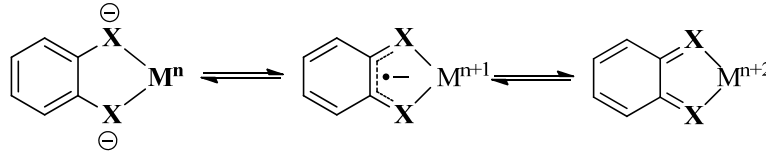
Für Übergangsmetallkomplexe ist nicht ausschließlich die medizinische Anwendung hervorzuheben, des Weiteren sind diese Verbindungen nützliche und sinnvolle Katalysatoren^[13] z.B. für Metathesen^[14]. Außerdem sind die Photochemie^[15] und Energiegewinnung sowie die ungewöhnlichen Eigenschaften mehrkerniger gemischtvalenter Verbindungen^[16] hervorzuheben. Diese Funktionen sind in biologischen Systemen ebenfalls zu beobachten und können zum überwiegenden Teil auf die Beteiligung von koordinierten 3d-Metallen zurückgeführt werden. Dieses Grenzgebiet, die Bioanorganische Chemie^[17], gibt neue Aufschlüsse über die Reaktivität und Funktionsweise von chemischen Prozessen in biologischen Systemen. Neben dem Verständnis steht die Imitation (Biomimese)^[18] der Struktur und Funktion im Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses. Biologisch relevante Liganden^[17b, 19] stellen neben den α -Aminosäuren und Peptiden die Tetrapyrrol-Makrozyklen (Chlorophylle (Mg), Cobalamine (Co), Hämoglobine (Fe), Coenzym F430 (Ni)), die Nucleobasen (Adenin, Guanin, Cytosin, Uracil, Thymin), Pterine und Flavine, sowie die *ortho*- und *para*-Chinone dar. Diese Liganden sind zum Großteil sogenannte „nicht-unschuldige“ Liganden^[20], was bedeutet, dass sie nicht nur in einer Oxidationsstufe vorliegen können, sondern mindestens zwei stabile Elektronenkonfigurationen aufweisen, wobei diese in Übergangsmetallkomplexen zumeist durch reversiblen Elektronentransfer erreicht werden können. Die bekanntesten und kleinsten redoxaktiven Liganden stellen die Systeme O₂/O₂⁻/O₂²⁻^[21] sowie NO⁺/NO[•]/NO⁻^[22] dar. Die heutigen Vorstellungen des Oxidationsstufenkonzepts^[23] (physikalische Oxidationsstufe), wie sie in der Anorganischen Chemie häufig verwendet und in Lehrbüchern^[24] beschrieben werden, wurden bereits mehrmals infrage gestellt^[25]. So stellte R. Resta^[25a] zu Recht die Frage: „*What is the relationship between static electric charges and oxidation states?*“ und gab folgerichtig die Antwort: „*None*“. Dies wird vor allem verständlich bei der Betrachtung vieler Beispiele aus der organometallischen oder Komplexchemie^[22] mit „nicht-unschuldigen“ Liganden.

Am besten untersucht sind Übergangsmetallkomplexe mit den „nicht-unschuldigen“ organischen 1,2-Dioxolenliganden und deren S und NR substituierten Derivate^[26]. Das Catechol (Q²⁻) /Semichinon (Q^{•-}) /Chinon (Q⁰) -Redoxsystem (Schema 1.1.4) stellt ein exzellentes Chelatsystem (fünfgliedriger Ring) dar. Die biologische Relevanz der *ortho*- und *para*-Chinone ist unumstritten^[27] (Atmung, Photosynthese), dies zeigt sich in der Verwendung als Nahrungsmittelzusätze (Antioxidantien, Vitamine) oder Arzneimittel^[28]

(Antibiotika). Mit Eisen sind die Catecholdioxygenase^[29] und mit Kupfer die Aminoxygenasen^[30] hervorzuheben.

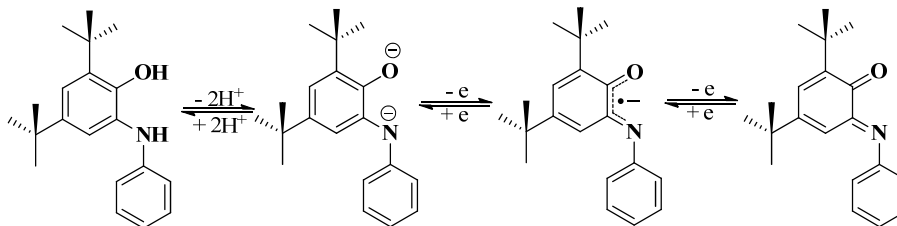


Schema 1.1.4 1,2-Dioxolen nach Deprotonierung und seine drei Oxidationsstufen: Catechol (Q^2), Semichinonat ($Q^{\cdot-}$) und Chinon (Q^0).



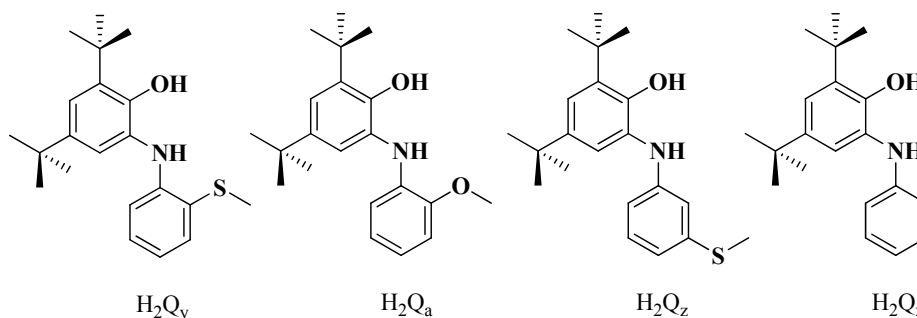
Schema 1.1.5 Mögliche Oxidationsstufenkombinationen in Verbindungen mit elektronentransferaktiven Metallionen ($X = O, RN, S$).

In Übergangsmetallkomplexen sind bisher alle drei Oxidationsstufen berichtet^[31]. Die Möglichkeit diese „nicht-unschuldigen“ Liganden mit elektronentransferaktiven Metallionen zu kombinieren und ihre elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften zu untersuchen wurde nicht nur für die 1,2-Dioxolenliganden^[20b, 23] genutzt, sondern ebenfalls für die O,N -koordinierenden o -Amidophenolate^[23, 26b, 26f, 32], für die in Übergangsmetallkomplexen ebenfalls Redoxaktivität nachgewiesen wurde (Schema 1.1.5).



Schema 1.1.6 o -Aminophenolat nach Deprotonierung und Oxidation: o -Amidophenolat, o -Iminosemichinon, o -Iminoquinon.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Übergangsmetallkomplexe mit in 2'- oder 3'-Stellung substituierten Amidophenolaten (Schema 1.1.7) beschrieben. Die Substituenten enthalten neutrale Donorfunktionen wie Methylthio- bzw. Methylether.

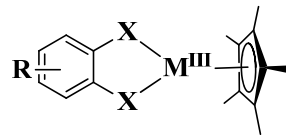


Schema 1.1.7 In der Dissertation eingesetzte Precursoren und die verwendeten Abkürzungen.

Hauptaugenmerk der ersten vier Kapitel liegt auf möglichen Wechselwirkungen der sogenannten zweiten Koordinationssphäre, der nicht direkt an das Zentralmetall gebundenen neutralen Donorfunktionen, an ein

koordinativ ungesättigtes Zentralmetall wie Cu^{2+} (Kapitel 2), Ni^{2+} (Kapitel 3), $\text{Co}^{2+/3+}$ (Kapitel 4) sowie Pd^{2+} und Pt^{2+} (Kapitel 5). Ye et al^[33] ist es gelungen, einen Kupfer(II)komplex $[\text{Cu}(\text{Q}_y)_2]$ mit ungewöhnlicher Struktur zu erhalten, bei dem sich durch eine zusätzliche fünfte Koordination [4+1] eine andere Konformation als die quadratisch-planare einstellte und daraus eine andersartige Spinsituation des Dreispinsystems im Gegensatz zum $[\text{Cu}(\text{Q}_x)_2]$ ^[31c] resultierte.

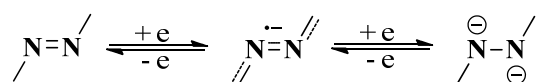
In Kapitel 6 werden die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften von heteroleptisch koordinierten, metallorganischen Verbindungen des Iridiums und Rhodiums der Form $[\text{MCp}^*\text{Q}]$ (Schema 1.1.8) beschrieben, wobei wiederum die Untersuchung des Wechselspiels (Koordination vs. Oxidationszustand) zwischen dem zusätzlichen Donoratom und dem Zentralmetall im Vordergrund steht. Die neutralen Sechzehnelektronenspezies zeigen, wie bei ähnlichen Verbindungen aus den Arbeitsgruppen von Maitlis^[34] und Rauchfuss^[35] berichtet, sehr hohe Affinität gegenüber freien Donormolekülen wie zum Beispiel Triphenylphosphan oder sogar gegenüber Wasserstoff.



Schema 1.1.8 Metallorganische Sechzehnelektronenspezies der Form $[\text{MCp}^*\text{Q}]$ ($M = \text{Ir}, \text{Rh}$; $X = \text{O}, \text{NPh}$; $R = \text{H}, {}^t\text{Bu}$).

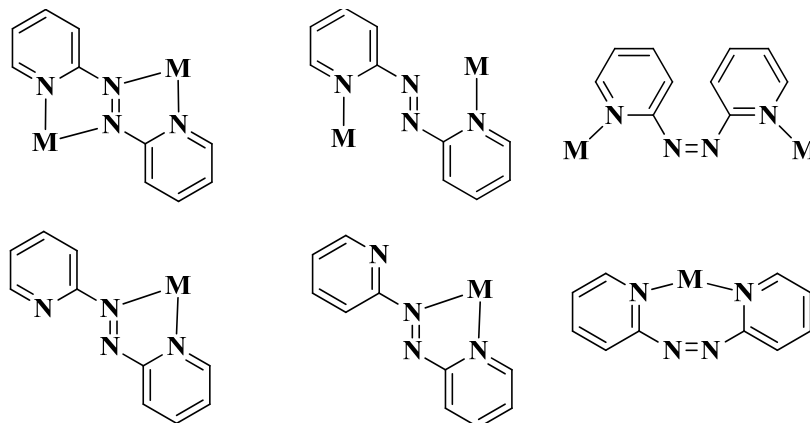
Die Kapitel 7 und 8 beschreiben die Darstellung, strukturelle Untersuchung, Spektroskopie und Elektrochemie von oktaedrischen Metallkomplexen des Iridiums, Osmiums, Rutheniums und Rhodiums. Osmium und Ruthenium können die Oxidationsstufen +II/+III/+IV ($d^6/d^5/d^4$) einnehmen, der verwendete, in 2'-Position mit einem Thioether substituierte, chinoide Ligand zeigt bis zu drei verschiedene Elektronenkonfigurationen ($\text{Q}_y = \text{Q}^{2-}/\text{Q}^{\cdot-}/\text{Q}^0$). Hauptaugenmerk liegt auf der Ladungsverteilung^[36] dieser Verbindungen im neutralen $[\text{M}(\text{Q})_2]$ wie auch in den ionischen Zuständen $[\text{M}(\text{Q})_2]^{\pm n}$ ($n = 1, 2$). Das Rhodium und Iridium besitzen diese Varianz der Oxidationsstufen nicht, sondern sind in der +III (d^6)-Konfiguration stabil, weswegen versucht wurde neutrale Verbindungen in der seltenen Ligand-Ligand-gemischivalenten Situation $[(\text{Q}^{2-})\text{M}^{\text{III}}(\text{Q}^{\cdot-})]$ vor allem strukturell^[37] zu erfassen und durch UV/Vis/NIR- und ESR-Spektroskopie zu bestätigen.

In Kapitel 9 werden die Darstellung neuer 2,2'-Azobispyridinderivate sowie deren strukturelle, elektrochemische und spektroskopische Eigenheiten vorgestellt. 2,2'-Azobispyridin ist ein „S-frame“-Ligand^[39], der aufgrund eines tief liegenden π^* -Orbitals ein sehr gutes π -Akzeptorsystem darstellt und befähigt ist, ein- und zweikernige Komplexe mit ungewöhnlichen elektronischen und strukturellen Eigenschaften zu bilden. 2,2'-Azobispyridin ist eng verwandt mit dem in der Koordinationschemie allgegenwärtigen 2,2'-Bipyridin und weist wie dieses drei verschiedene Oxidationsstufen auf.



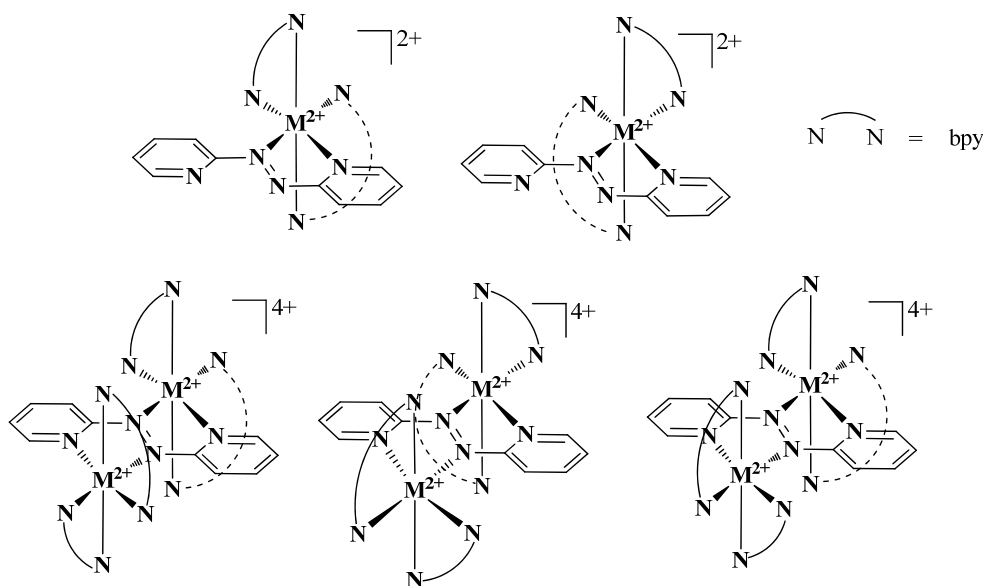
Schema 1.1.9 Zweielektronen-Redoxsystem, $L^0 =$ neutrale Form, $L^{\cdot-} =$ Radikalanion, $L^{2-} =$ Hydrazidoform.

Anders als das 2,2'-Bipyridin ist das 2,2'-Azobipyridin in der Lage, verschiedene Koordinationsmodi für ein- und zweikernige Metallkomplexe auszubilden (Schema 1.1.10). Interessant ist hier unter anderem die photoinduzierte *cis/trans*-Isomerisierung von mono- und dinuklearen Metallkomplexen^[40] sowie die Befähigung Koordinationspolymere^[41] zu bilden wie sie beispielsweise bei MOFs^[42] („*Metal-Organic-Frameworks*“) Verwendung finden. Nicht zuletzt muss die Energiegewinnung durch Sonnenlicht in organischen Solarzellen^[43] und die vermutete medizinische Wirkung als Antikarzinogen und Medikament gegen Multiple Sklerose^[44] erwähnt werden.



Schema 1.1.10 Mögliche Koordinationsmodi des 2,2'-Azobipyridins, dinukleare Verbindungen (oben), mononukleare Verbindungen (unten).

Für ein- und zweikernige Metallkomplexe des Ruthenium(II)- und Osmium(II)kations mit chelatisierenden Co-Liganden wie 2,2'-Bipyridin oder Acetylacetonat können unterschiedliche Isomere in oktaedrischer Symmetrie erhalten werden (Schema 1.1.11). Die elektrochemischen sowie absorptionsspektroskopischen Eigenschaften dieser Isomere unterscheiden sich nur in geringem Maß^[45]. Durch die Magnetresonanzspektroskopien (ESR- (paramagnetische Spezies) und ¹H-NMR-Spektroskopie (diamagnetische Spezies)) können teilweise größere Unterschiede^[45b, 45c, 55c] festgestellt werden. Die dinuklearen Diastereomere zeigen Unterschiede in der Metall-Metall-Wechselwirkung^[45a].

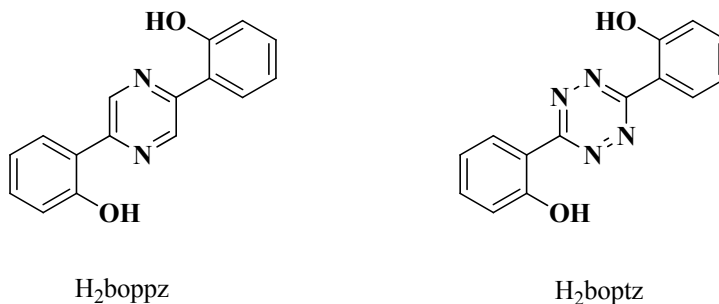


Schema 1.1.11 Mononukleare Verbindungen (oben): Enantiomere [Λ -Isomer (links) und Δ -Isomer (rechts)]; dinukleare Verbindungen (unten) [$\Lambda\Lambda$ - und $\Delta\Delta$ -Isomer (links und Mitte) sowie die diastereomere $\Lambda\Delta$ -Mesoform].

In Kapitel 10 wird die Darstellung, Spektroskopie und Elektrochemie von einkernigen Ruthenium(II)- und Osmium(II)bis(bipyridin)-Verbindungen mit neu dargestellten azoverbrückten Heterozyklen beschrieben. Hauptaugenmerk liegt hier auf den Einflüssen der Substituenten des jeweiligen Brückenliganden durch die Klassifizierung des HOMO-LUMO-Abstandes ($\Delta E = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$) und des Franck-Condon-Beitrags $\chi = E_{\text{op}} - \Delta E$, der Beiträge der intermolekularen (Solvatation) und intramolekularen (Geometrie) Reorganisation^[39d, 46] beschreibt. Mononukleare Verbindungen der Form $[\text{M}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{abpy})]^{2+}$ zeichnen sich durch teilweise intensive $^3\text{MLCT}$ -Übergänge^[47] („*Metal-to-Ligand-Charge-Transfer*“) im sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums aus, was sie zu attraktiven Verbindungen für die Photovoltaik^[48] machen könnte.

Kapitel 11 beschreibt zweikernige Verbindungen mit Organoosmium-Komplexfragmenten $[\text{Os}(\eta^6\text{-Aren})]^{2+}$ (Aren = *p*-Cymol oder Hexamethylbenzol). Für die Organorutheniumfragmente konnten gemischtvalente Zwischenstufen der auch DFT-gestützten Formulierung $\text{Ru}^{\text{I}}(\mu\text{-L})\text{Ru}^{\text{II}}$ beobachtet werden. Als geeignete Brückenliganden wurden abpy (2,2'-Azobispyridin) und bpip (2,5-Bis-(1-phenyliminoethyl)pyrazin) beschrieben^[49]. Die Frage, ob diese Spezies auch im Falle der Osmiumanaloga nachweisbar ist, blieb bisher unbeantwortet, obwohl die Vorläuferkomplexe berichtet sind^[50].

Kapitel 12 beschreibt die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften zweier binuklearer Osmiumbis(bipyridin)verbindungen $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\mu\text{-L})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ mit den nach Deprotonierung der Hydroxyfunktion, verbrückenden Liganden H_2boppz ^[51] (3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5-dihydropyrazin) und H_2boptz ^[52] (3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4,5-tetrazin) (Schema 1.1.12).



Schema 1.1.12 Precusoren für die verbrückenden Liganden.

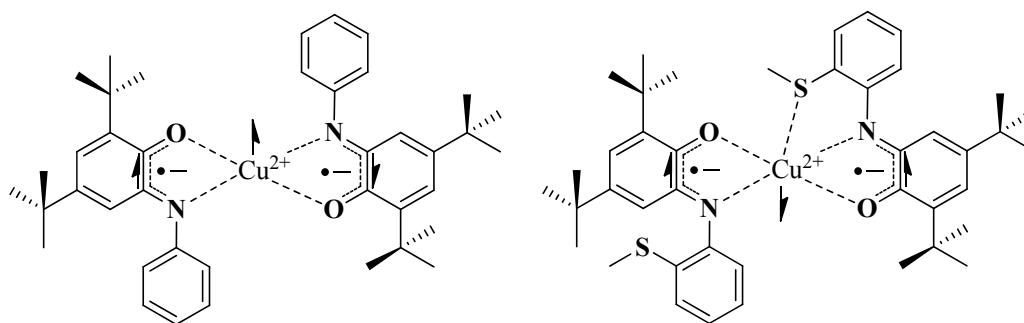
Im Gegensatz zu dem in der Koordinationschemie stark präsenten 3,6-Bis-(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz)^[53] und Variationen der in 3,6-Position substituierten Heterozyklen^[54] werden hier sechsgliedrige Ringe ausgebildet, wobei die biologisch relevante Phenoxyform^[31] möglich ist. Die entsprechenden Rutheniumanaloga $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-boppz})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-boptz})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ sind berichtet^[55] und mit Verbindungen, bei denen die Co-Liganden variiert wurden, wie $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\mu\text{-boppz})\text{Ru}(\text{acac})_2]$ und $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\mu\text{-boptz})\text{Ru}(\text{acac})_2]$ sowie $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\mu\text{-boppz})\text{Ru}(\text{pap})_2]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\mu\text{-boptz})\text{Ru}(\text{pap})_2]^{2+}$ (acac^- = Acetylacetonat; pap = 2-Phenylazopyridin) verglichen worden.

2. Kapitel

Quadratisch-planare Bis-Chinon-Kupferkomplexe mit Q_a und Q_z

2.1 Allgemeines

Ye^[33a] et al. berichteten 2005 mit [Cu(Q_y)₂], einen Kupferkomplex, der aufgrund einer Cu-S-Wechselwirkung (3.2 Å) eines Methylthioethers mit dem Zentralmetall ein um 32° verdrehtes Molekül darstellt und somit im Gegensatz zu [Cu(Q_x)₂]^[23] nicht quadratisch-planar vorliegt (Schema 2.1.1). Der Einfluss des Schwefelatoms auf die Geometrie des Komplexes änderte unter anderem den Spinzustand des Dreispin-Systems dahingehend, dass anstatt eines kupferzentrierten Spins ein organisch zentriertes ESR-Signal detektiert werden konnte.



Schema 2.1.1 Spinsituation und Geometrie der Kupferkomplexe mit Q_x und Q_y, Elektronenspin durch Pfeile ($S = \pm 1/2$) angedeutet.

Hier wurde untersucht, ob eine Methylethergruppe in 2'-Position oder eine Methylthioetherfunktion in 3'-Position ebenfalls eine Koordination an das Kupfer(II)zentrum ausbilden können und wie die resultierende Spin-Spin-Wechselwirkung ausfällt.

2.2 Synthese und Charakterisierung

Die Darstellung der Liganden ist wie für H₂Q_x und H₂Q_y berichtet^[33a, 56] durchgeführt worden. Dazu wurde, in einer Kondensationsreaktion, das entsprechende Anilinderivat und 3,5-Di-*tert*-butylcatechol mit Triethylamin als Base mehrere Stunden unter Rückfluss umgesetzt. Die Kupfer(II)komplexe wurden in einer (2 : 1)-Stöchiometrie (Ligand : Kupfer(II)chlorid) mit Triethylamin als Base in Acetonitril unter atmosphärischen Bedingungen dargestellt. Die erhaltenen grünen Feststoffe sind in Acetonitril nicht löslich und konnten so durch Filtration erhalten werden. Wie die bereits berichteten Verbindungen sind die Kupfer(II)komplexe paramagnetisch ($S = 1/2$) und konnten durch CHN-Analyse und Massenspektrometrie charakterisiert werden.

2.3 Molekülstruktur

Von den dargestellten Verbindungen konnten durch Röntgenbeugung an Einkristallen die Molekülstrukturen (Abbildung 2.3.1) erhalten werden. [Cu(Q_a)₂] kristallisiert in einer monoklinen Raumgruppe (*C2/c*), [Cu(Q_z)₂] kristallisiert in dünnen Plättchen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die erhaltenen Ergebnisse für [Cu(Q_z)₂] sind jedoch nicht für eine Bindungslängenanalyse geeignet ($wR(F^2) = 0.2284$, $GOF = 1.075$, $R_{int} = 0.1117$, $\sigma_{SD} = \pm 0.005 - 0.01 \text{ \AA}$ (Anhang A)).

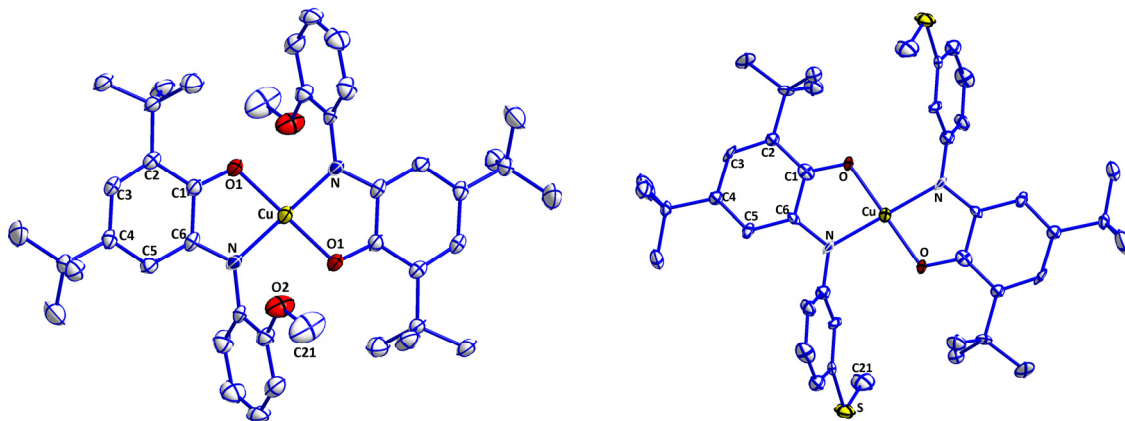


Abb. 2.3.1 Molekülstrukturen von [Cu(Q_a)₂] (links)(Gerechnet von D. Bubrin) und [Cu(Q_z)₂] (rechts).

Für [Cu(Q_a)₂] zeigen die Bindungslängen innerhalb des Phenylrings (C1 – C6) eine semichinoide Variation mit zwei kurzen und vier längeren Abständen, die C1 – O1 – und C6 – N-Bindungslängen liegen mit 1.279(4) und 1.341(3) Å zwischen einer Doppel- und einer Einfachbindung. Die Bindungslängenanalyse suggeriert, dass die Verbindung im Feststoff als [(Q_a^{•-})Cu^{II}(Q_a^{•-})] vorliegt und somit ein 3-Spin-System darstellt. Des Weiteren ist der O2 - Cu-Abstand (Tabelle 2.3.1) mit über 3.40 Å recht groß (Summe der van-der-Waals-Radien von Cu und O ist 2.92 Å^[71, 89]), die Koordinationsgeometrie um das Kupfer ist quadratisch-planar (Diederwinkel (O1-Cu-N/O'1-Cu-N' = 0°), die Methoxygruppen sind *trans*-ständig ober- und unterhalb der Molekülebene. Die Summe der Bindungswinkel um das Kupfer beträgt 719.8° und entspricht somit dem Wert für eine quadratisch-planare Umgebung (720°) (Tabelle 2.3.2). Für [Cu(Q_z)₂] ist keine aussagekräftige Bindungslängenanalyse (Tabelle 2.3.3) möglich, einzig die quadratisch-planare Koordination des Kupferzentrums (Diederwinkel (O1-Cu-N/O'1-Cu-N' = 0°) kann als sicher angenommen werden. Die Summe der Bindungswinkel (Tabelle 2.3.4) um das Kupfer beträgt 719.8° und entspricht somit dem Wert für eine quadratisch-planare Umgebung (720°). Die *trans*-Ständigkeit der Methylthioethergruppe mit einem S – Cu- Abstand von 6.2 Å kann ebenfalls als gesichert betrachtet werden.

	d[Å]		d[Å]
Cu – N	1.935(3)	C1 – C2	1.430(4)
Cu – O1	1.919(2)	C2 – C3	1.376(4)
O1 – C1	1.297(4)	C3 – C4	1.428(4)
N – C6	1.341(3)	C4 – C5	1.380(4)
O2 – C14	1.366(4)	C5 – C6	1.417(4)
O2 – C21	1.425(4)	C6 – C1	1.455(4)

Tab. 2.3.1 Ausgewählte Bindungslängen im Kristall von [Cu(Q_a)₂].

O1 – Cu – N	84.01(9)	O1 – Cu – O`1	180.0
O1 – Cu – N`	95.98(9)	N – Cu – N`	180.0

Tab. 2.3.2 Ausgewählte Bindungswinkel (°) im Kristall von [Cu(Q_a)₂] (als O`1 und N` sind die Symmetrieäquivalente zu O1 und N bezeichnet).

	d[Å]		d[Å]
Cu – N	1.930(6)	C1 – C2	1.420(10)
Cu – O	1.911(5)	C2 – C3	1.360(10)
O – C1	1.299(9)	C3 – C4	1.415(9)
N – C6	1.357(9)	C4 – C5	1.370(10)
S – C14	1.758(7)	C5 – C6	1.410(10)
S – C21	1.790(10)	C6 – C1	1.452(8)

Tab. 2.3.3 Ausgewählte Bindungslängen im Kristall von [Cu(Q_z)₂].

O – Cu – N	84.2(2)	O – Cu – O`	180.0
O – Cu – N`	95.7(2)	N – Cu – N`	180.0

Tab. 2.3.4 Ausgewählte Bindungswinkel (°) im Kristall von [Cu(Q_z)₂] (als O` und N` sind die Symmetrieäquivalente zu O und N bezeichnet).

Im Feststoff, wie die Molekülstrukturen zeigen, ist keine zusätzliche Koordination des Methylethers in 2`-Position noch des in 3`-Position befindlichen Methylthioethers zu beobachten, dies steht im Einklang mit der von Chaudhuri^[31c] berichteten planaren Verbindung [Cu(Q_x)₂]. Ein Vergleich der g-Faktoren aus der ESR-Spektroskopie bei 110 K von [Cu(Q_a)₂], [Cu(Q_z)₂] und [Cu(Q_x)₂] bestätigt dies (Abschnitt 2.6).

2.4 Elektrochemie

Die Zyklovoltammogramme wurden in Methylenchlorid mit 0.1 M Bu₄NPF₆ als unterstützendem Elektrolyt bei Raumtemperatur mit einer Platinarbeits Elektrode aufgenommen und gegen das Fc⁺⁰-Paar referenziert. Das Zyklovoltammogramm des [Cu(Q_a)₂] zeigt zwei reversible Einelektronenprozesse, die erste Oxidation und erste Reduktion. Zusätzlich eine breite Oxidationswelle bei E_{pa} = 0.6 V und eine zumindest quasireversible Einelektronenreduktion bei E_{pc} = -1.6 V (Abbildung 2.4.1, links). Die erste Oxidation wie auch die Reduktion erscheinen bei tiefen Temperaturen ebenfalls reversibel (Abbildung 2.4.1, rechts), die zweite Reduktion ist, wie bei den beschriebenen Verbindungen [Cu(Q)₂]^[23, 33a] (Q = Q_x, Q_y), nicht reversibel. Die zweite Oxidation ist vermutlich von einer chemischen Reaktion begleitet und könnte nach einem EC-Mechanismus verlaufen.

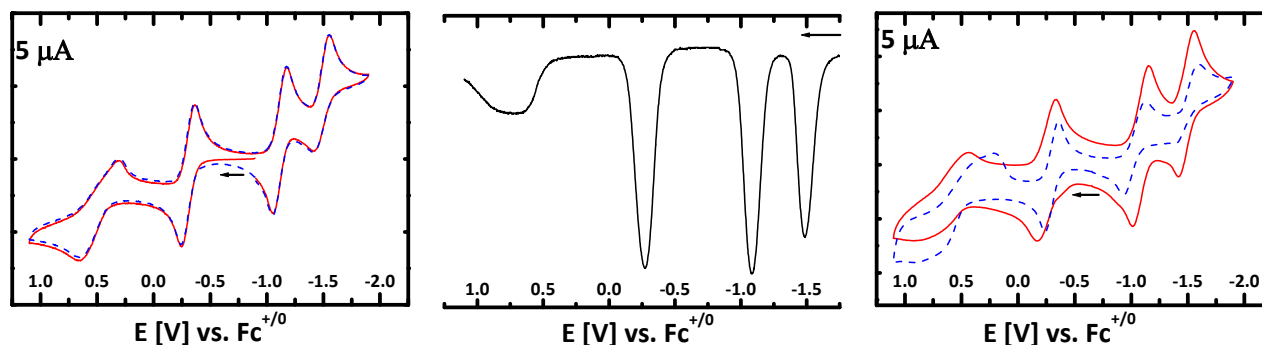


Abb. 2.4.1 Zyklovoltammogramme von $[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]$ bei 100 mV/s in CH_2Cl_2 ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$). Beide Zyklen ((-) erster (--) zweiter Zyklus) (links), differenziell gepulstes Voltammogramm (Mitte) sowie die Zyklovoltammogramme bei (-) 25°C und (--) -40°C mit 100 mV/s (rechts).

Auch $[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]$ zeigt zwei reversible Einelektronenprozesse für die erste Oxidation und die erste Reduktion, zusätzlich eine sehr breite zweite Einelektronenoxidationswelle und eine elektrochemisch nicht vollständig reversible zweite Reduktion (Abbildung 2.4.2, links). Die zweite Oxidation scheint von einem chemischen Schritt gefolgt zu sein. Dies zeigt sich gleichfalls durch Messungen bei -40°C (Abbildung 2.4.2, rechts). Die Halbstufenpotentiale aller Verbindungen sind in Tabelle 2.4.1 zusammengefasst.

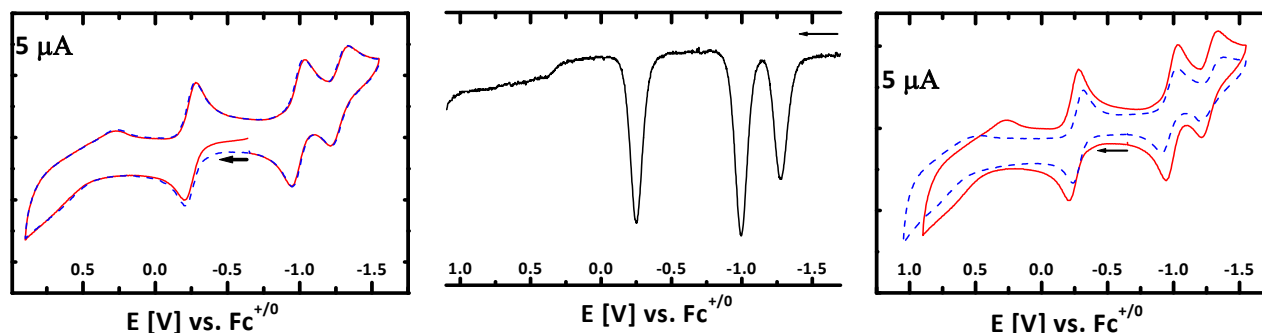


Abb. 2.4.2 Zyklovoltammogramme des $[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]$ bei 100 mV/s in CH_2Cl_2 ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), gegen $\text{Fc}^{+/0}$. Beide Zyklen ((-) erster (--) zweiter Zyklus) (links), differenziell gepulstes Voltammogramm (Mitte) sowie die Zyklovoltammogramme (bei (-) 25°C und (--) -40°C) mit 100 mV/s (rechts).

	$E_{1/2}$ [V]	ΔE [mV]
$[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]^+$	-0.35	100
$[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]^+ \longrightarrow [\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]^{2+}$	$E_{\text{pa}} = 0.68$	300
$[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]^-$	-1.16	70
$[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]^{2-}$	-1.58	70
<hr/>		
$[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]^+$	-0.20	100
$[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]^+ \longrightarrow [\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]^{2+}$	$E_{\text{pa}} = 0.64$	400
$[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]^-$	-0.95	70
$[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]^{2-}$	-1.25	70
<hr/>		
$[\text{Cu}(\text{Q}_v)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_v)_2]^+$	-0.38	
$[\text{Cu}(\text{Q}_v)_2]^+ \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_v)_2]^{2+}$	0.37	
$[\text{Cu}(\text{Q}_v)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_v)_2]^-$	-1.07	
$[\text{Cu}(\text{Q}_v)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_v)_2]^{2-}$	-1.49	
<hr/>		
$[\text{Cu}(\text{Q}_x)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_x)_2]^+$	-0.26	
$[\text{Cu}(\text{Q}_x)_2]^+ \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_x)_2]^{2+}$	0.37	
$[\text{Cu}(\text{Q}_x)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_x)_2]^-$	-1.02	
$[\text{Cu}(\text{Q}_x)_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Q}_x)_2]^{2-}$	-1.32	

Tab.2.4.1 Halbstufenpotentiale der verschiedenen Kupferverbindungen und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Komplexe. $[\text{Cu}(\text{Q}_y)_2]$: Lit.^[33a] und $[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]$: Lit.^[23]. Aufgenommen in CH_2Cl_2 ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), Platinarbeitslektrode, bei 100 mV/s , gegen $\text{Fc}^{+/0}$.

Die erste Reduktion verläuft für alle Verbindungen bei ähnlichen Potentialen (Tabelle 2.4.1) wie ein Vergleich zeigt. Die zweite, quasireversible Reduktion unterscheidet sich in den Potentialen teilweise erheblich. Die in 2'-Position substituierten Verbindungen [Cu(Q)₂] (Q = Q_y, Q_a) werden bei negativerem Potential reduziert, desweiteren ist der Abstand zwischen erster und zweiter Reduktion $\Delta E = 0.42$ V, der ein Maß für die Stabilität der monoanionischen Spezies [Cu(Q)₂]⁻ (Q = Q_y, Q_a) darstellt, deutlich höher als bei den beiden anderen Verbindungen [Cu(Q)₂] (Q = Q_x, Q_z) mit $\Delta E = 0.30$ V. Die erste Oxidation verläuft für Verbindungen mit in 2'-Position substituierten Liganden bei etwas stärker negativem Potential. Der Abstand zwischen erster Oxidation und erster Reduktion ist für [Cu(Q_y)₂] mit $\Delta E = 0.69$ V am geringsten, für [Cu(Q_a)₂] mit $\Delta E = 0.81$ V am höchsten ([Cu(Q)₂] (Q = Q_x, Q_z), $\Delta E = 0.75$ V). Die zweite Oxidation ist für [Cu(Q)₂] (Q = Q_x, Q_y) als reversibel berichtet^[23, 33a], für [Cu(Q)₂] (Q = Q_a, Q_z) wird jedoch ein breiter, selbst bei tiefen Temperaturen irreversibler Einelektronentransfer bei stärker positivem Potential beobachtet.

2.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis/NIR-Spektren der neutralen Spezies (Abbildung 2.5.1) zeigen zwei intensive Banden bei 310 nm ($\epsilon \approx 18000$ L mol⁻¹ cm⁻¹, mit einer Schulter bei 350 nm) und bei 800 nm ($\epsilon \approx 7000$ L mol⁻¹ cm⁻¹). Durch die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie kann gezeigt werden, dass die Reduktion beider Verbindungen ähnlich verläuft und sich von den Reduktionen des [Cu(Q_y)₂]^[23] und [Cu(Q_x)₂]^[33a] nicht wesentlich unterscheidet. Im Verlauf der ersten Reduktion erscheint eine sehr breite und intensive Absorption im NIR bei 2000 nm ($\epsilon \approx 2000$ L mol⁻¹ cm⁻¹), die einem LLIVCT („*Ligand-to-Ligand-Inter-Valence-Charge-Transfer*“) (Q²⁻ → Q⁻) zugeordnet werden kann (Abbildung 2.5.1). Für [Cu(Q_x)₂] ist die Bande nicht berichtet^[23], da die Verbindung nur im Bereich zwischen 250 nm und 1100 nm absorptionspektroskopisch untersucht wurde.

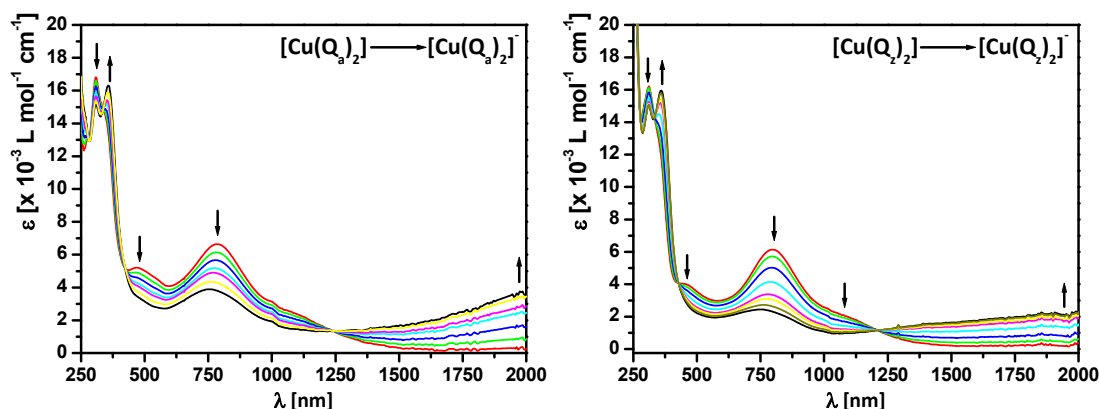


Abb. 2.5.1 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle. Erste Reduktion von [Cu(Q_a)₂] (links) und [Cu(Q_z)₂] (rechts).

Die zweite, nur quasireversible Reduktion führt zur Dicatecholatokupfer(II)-Verbindung. Bis auf eine Absorption bei 375 nm ($\epsilon \approx 20000$ L mol⁻¹ cm⁻¹) verschwinden alle langwelligeren Banden (Abbildung 2.5.2). Der Übergang kann einem LMCT („*Ligand-to-Metal-Charge-Transfer*“) zugeordnet werden. Die zweite

Reduktion beider Verbindungen verläuft ähnlich zu denen der berichteten Kupfer(II)komplexe [Cu(Q)₂]^[23, 33a] (Q = Q_x; Q_y).

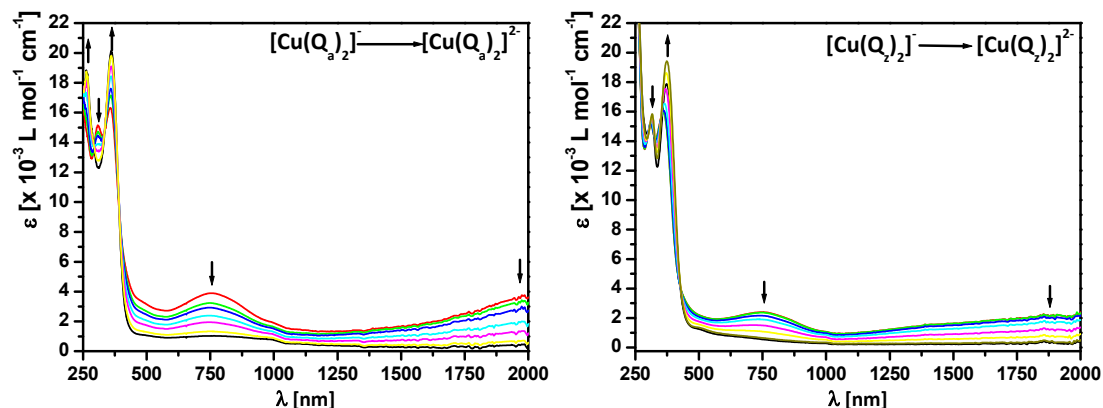


Abb. 2.5.2 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) OTTLE^[64]-Zelle. Zweite Reduktion von $[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]$ (links) und $[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]$ (rechts).

Im Zuge der ersten Oxidation erscheinen bei 1250 nm (für $[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]^+$) und 1100 nm (für $[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]^+$) und 530 nm zwei intensive Banden. Die Absorptionen bei 1250 nm beziehungsweise 1100 nm können wiederum einem LLIVCT ($\text{Q}^- \rightarrow \text{Q}^0$), die Bande bei 530 nm einer internen Chinonabsorption zugeordnet werden (Abbildung 2.5.3). Der ILCT („Intra-Ligand-Charge-Transfer“) wird ebenfalls für die beiden berichteten Verbindungen^[23, 33a] bei ähnlichen Energien beschrieben. Die langwellige Absorption hingegen ist zu höherer Energie (1000 nm (für $[\text{Cu}(\text{Q}_x)_2]^+$) und 932 nm (für $[\text{Cu}(\text{Q}_y)_2]^+$)) verschoben.

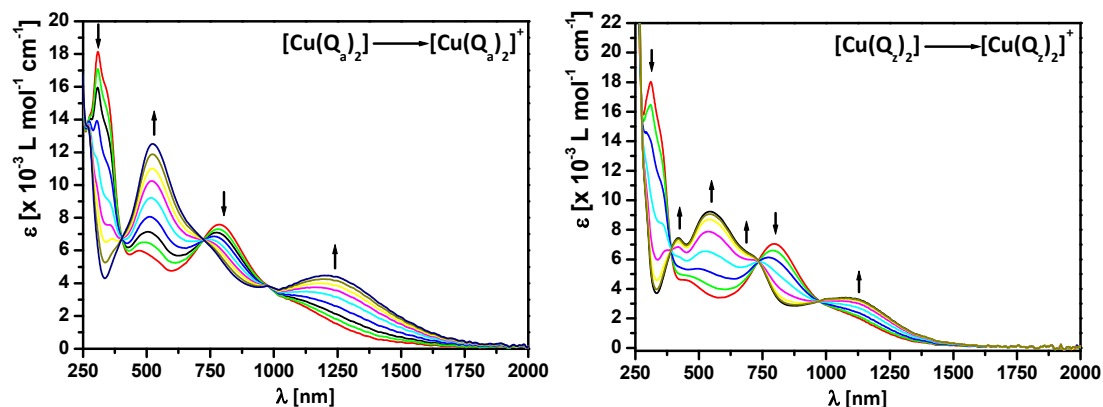


Abb. 2.5.3 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) OTTLE^[64]-Zelle. Erste Oxidation von $[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]$ (links) und $[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]$ (rechts).

Die zweite Oxidation ist für $[\text{Cu}(\text{Q})_2]$ (Q = Q_a; Q_z) als irreversibel zu betrachten, daher ist unklar welcher chemische Schritt der Elektronenabgabe folgt. Somit kann keine Aussage über das entstandene System getroffen werden. Hier unterscheiden sich die Verbindungen von den berichteten^[23, 33a] Komplexen $[\text{Cu}(\text{Q})_2]$ (Q = Q_x; Q_y), da dort die zweite Oxidation reversibel verläuft. Die Absorptionsmaxima mit Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 2.5.1 zusammengefasst.

n	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\times 10^{-3}$ L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
[Cu(Q _a) ₂] ⁺	420sh(7), 530(12.5), 710sh(6.5), 1250(4.5)
[Cu(Q _a) ₂]	310(18), 345sh(16), 745(6), 790(8), 1250sh(2)
[Cu(Q _a) ₂] ⁻	3508(17), 760(4), 2000(4)
[Cu(Q _a) ₂] ²⁻	260(19), 300sh(13), 370(20)
[Cu(Q _z) ₂] ⁺	420(7.5), 540(9), 700sh(6), 1100(4)
[Cu(Q _z) ₂]	310(18), 350(15), 450sh(5), 800(7), 1110sh(2)
[Cu(Q _z) ₂] ⁻	310(15), 360(16), 760(2.5), 2000(2)
[Cu(Q _z) ₂] ²⁻	310(15), 380(19.5)
[Cu(Q _y) ₂] ²⁺	238(14.2), 270(14.7), 300sh, 424(10.5), 528(11.6)
[Cu(Q _y) ₂] ⁺	259(16.5), 242(15.8), 515(11.9), 932(2.7)
[Cu(Q _y) ₂]	316(15.7), 345(16.5) 446sh, 790(5.4), 1062(3.0)
[Cu(Q _y) ₂] ⁻	245sh, 273(14), 358(14.1), 526(3.8), 695(3.6), 1940(4.5)
[Cu(Q _y) ₂] ²⁻	247sh, 270(12.3), 307(12.2), 364(12.4)
[Cu(Q _x) ₂] ²⁺	300(15), 420sh(7), 550(7)
[Cu(Q _x) ₂] ⁺	420(10), 510(10), 700(7), 1000(5)
[Cu(Q _x) ₂]	300(18), 370sh(17), 470(5), 800(8)
[Cu(Q _x) ₂] ⁻	400(18), 450sh(3), 780(2)
[Cu(Q _x) ₂] ²⁻	400(18)

Tab. 2.5.1 Absorptionswellenlängen von Bis(semichinonato)kupfer(II)-Verbindungen und den elektrochemisch erzeugten ionischen Spezies [Cu(Q)₂]ⁿ (n = 0, ±1, ±2). [Cu(Q_y)₂] : Lit.^[33a]; [Cu(Q_a)₂] : Lit.^[23]. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle.

2.6 X-Band-ESR-Spektroskopie

X-Band-ESR-Spektroskopie der beiden Kupferverbindungen in Dichlormethan/Toluol (1:1) bei 110 K zeigt typische Kupfer(II)-Signale (S = 1/2), (I(⁶³Cu (69.17 %) = 3/2, I(⁶⁵Cu (30.83 %) = 3/2) (Abbildung 2.6.1 und 2.6.2 sowie Tabelle 2.6.1). Die anisotropen g-Komponenten der beiden Verbindungen betragen für [Cu(Q_a)₂] g_z = 2.185, g_y = 2.045 und g_x = 2.023 und für [Cu(Q_z)₂] g_z = 2.187, g_y = 2.031 und g_x = 2.030 und unterscheiden sich damit von [Cu(Q_x)₂] mit g_z = 2.20, g_y = 2.06 und g_x = 2.03 nur in geringem Maß. [Cu(Q_y)₂] weist bei 210 K ein hyperfein aufgelöstes isotropes X-Band-ESR-Signal mit g = 2.001 auf, das für einen organisch zentrierten Spin^[26f, 57] steht. Die Hyperfeinkopplungskonstanten konnten durch Simulation mit a(^{63,65}Cu) = 0.22 mT, a(¹⁴N) = 0.7 mT und a(¹H) = 0.36 mT bestimmt werden. Für [Cu(Q_a)₂] werden Hyperfeinkopplungskonstanten A_{||} = 18.9 mT und A_⊥ = 2.2 mT beobachtet. Bei [Cu(Q_z)₂] wird für den parallelen Anteil eine Kopplung von A_{||} = 19.1 mT beobachtet, der Wert für den senkrechten Anteil kann nicht bestimmt werden. Die Kopplungen sind für Kupfer(II)-Verbindungen^[26f, 57a] nicht ungewöhnlich.

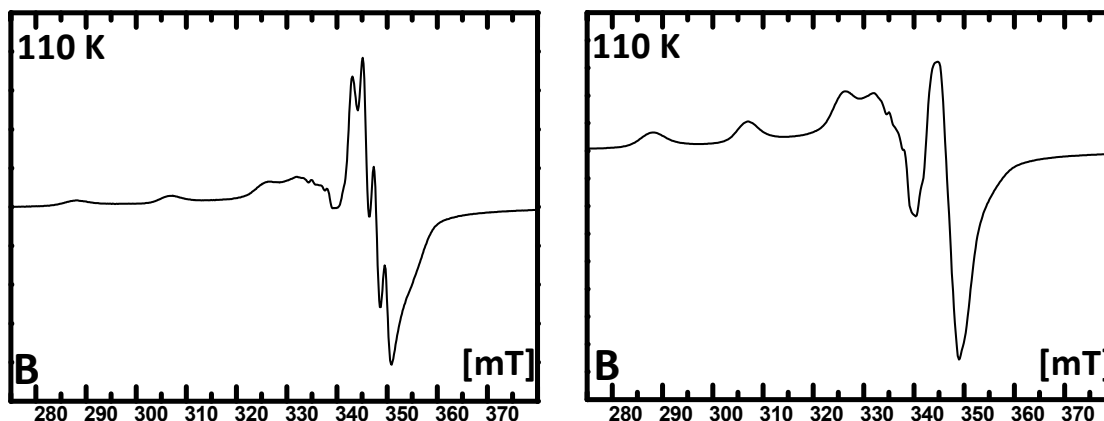


Abb. 2.6.1 X-Band-ESR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]$ bei 110 K in Dichlormethan/Toluol (1:1) (links) und in reinem Toluol (rechts) (Gemessen von A. Paretzki).

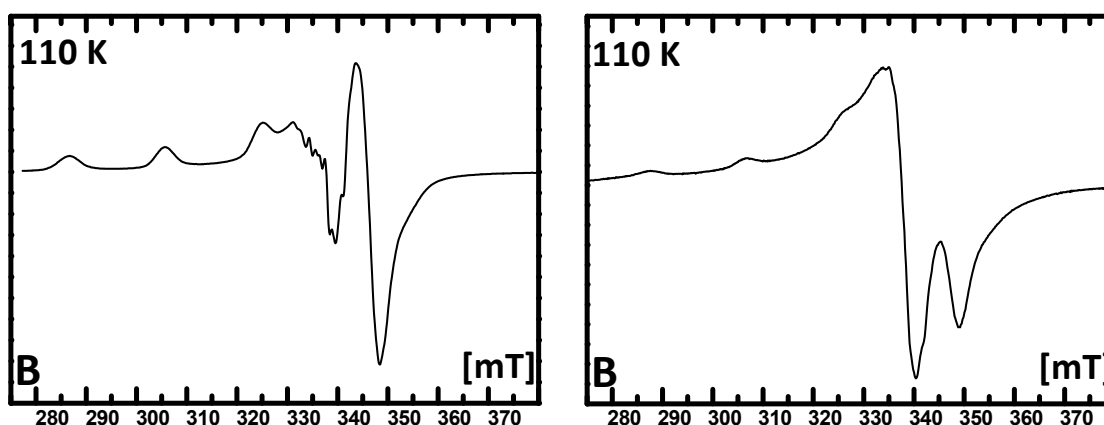


Abb. 2.6.2 X-Band-ESR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{Q}_2)_2]$ bei 110 K in Dichlormethan/Toluol (1:1) (links) und in reinem Toluol (rechts) (Gemessen von A. Paretzki).

Spektren in THF zeigen schlecht aufgelöste Resonanzen. Chaudhuri^[23] et al. beschrieben die erhaltene Cu^{II}-ESR-Resonanz als $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Q}_x^{\cdot-})_2(\text{THF})]$ mit THF als apikalem Liganden in einer quadratischen Pyramide. Mit Zusatz eines Überschusses von stärkeren Cu^I-stabilisierenden π -Akzeptorliganden wie Triphenylphosphan wurden stark hyperfeinaufgespaltene ESR-Spektren (Abbildung 2.6.3) erhalten, die entweder auf eine Fünfachkoordination mit dem zusätzlichen Donormolekül (L) als apikalem Liganden $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Q}^{\cdot-})_2\text{L}]$ oder aber auf eine Substitution zu $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Q}^{\cdot-})\text{L}_2] + \text{Q}^0$ hindeuten.

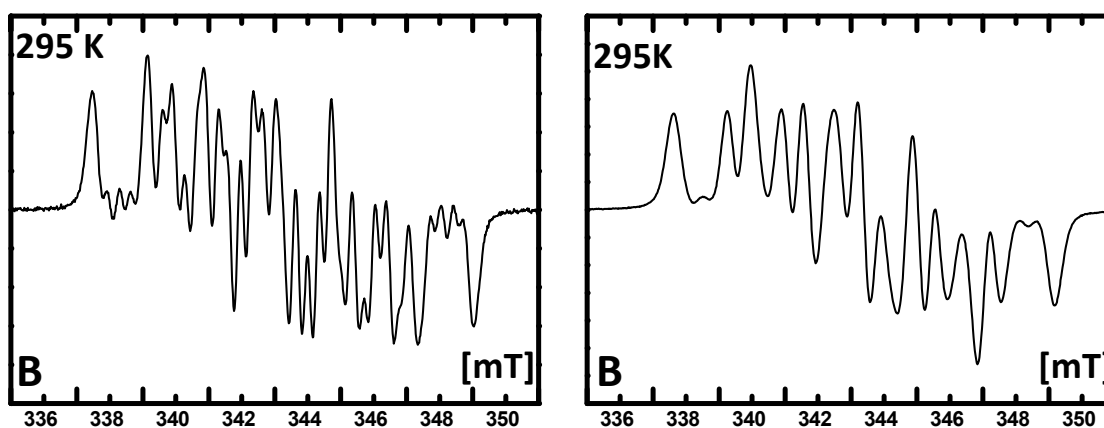


Abb. 2.6.3 X-Band-ESR-Spektren des $[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]$ bei 295K in Toluol mit einem Überschuss Triphenylphosphan (links) und $[\text{Cu}(\text{Q}_2)_2]$ in Toluol mit einem Überschuss Triphenylphosphan (rechts) (Gemessen von A. Paretzki).

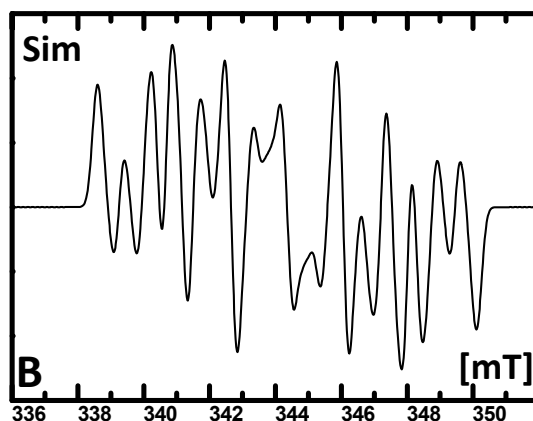


Abb. 2.6.4 Computersimulation des $[Cu(Q_z)(PPh_3)_2]$ mit $1 \times a(^{63, 65}Cu) = 1.7 \text{ mT}$, $1 \times a(^{14}N) = 0.7 \text{ mT}$, $1 \times a(^1H) = 0.3 \text{ mT}$ und $2 \times a(^{31}P) = 2.2 \text{ mT}$ und einer Linienbreite von 0.29 mT (Simulation von B. Sarkar).

Wie die Computersimulation eines Spektrums von $[Cu(Q_z)(PPh_3)_2]$ zeigt (Abbildung 2.6.4), kommt das Signal durch Kopplung des ungepaarten Elektrons mit zwei Phosphoratomen, einem Semichinonat sowie Kupfer zustande. Somit ist ein Ligand von zwei Triphenylphosphanmolekülen substituiert worden. Dabei muss das Kupfer(II) zu Kupfer(I) reduziert worden sein und ein Semichinonat zum „freien“ Chinonliganden oxidiert vorliegen, die g-Werte sind in Tabelle 2.6.1 zusammengefasst.

	295 K	110 K				
	g ⁼	g _x ⁼	g _y ⁼	g _z ⁼	Δg ⁼	g _{av} ⁼
$[Cu(Q_a)_2]$	nb	2.023	2.045	2.185	0.162	2.085
$[Cu(Q_a)_2] + PPh_3$	2.005	nb	nb	nb	--	--
$[Cu(Q_z)_2]$	nb	2.030	2.031	2.187	0.157	2.084
$[Cu(Q_z)_2] + PPh_3$	2.005	nb	nb	nb	--	--
$[Cu(Q_y)_2]$	2.001	1.960	1.994	2.050	0.093	2.001
$[Cu(Q_x)_2]$	nb	2.03	2.06	2.20	0.17	2.098

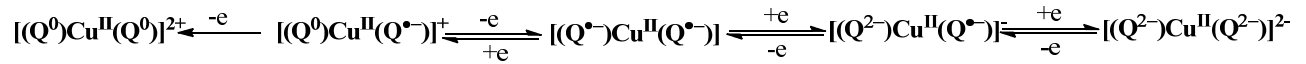
Tab. 2.6.1 g-Werte aus ESR-Spektren, aufgenommen in $CH_2Cl_2/Toluol(1:1)$ (nb = nicht beobachtet).

2.7 Zusammenfassung

Die neutralen Komplexe mit Kupfer in quadratisch-planarer Umgebung liegen als $[(Q^{\cdot-})Cu^{II}(Q^{\cdot-})]$ mit zwei antiferromagnetisch gekoppelten coplanaren Semichinonatliganden vor. Die Heteroatomsubstituenten der zweiten Koordinationssphäre beeinflussen die neutralen Spezies nicht. Dies steht im Gegensatz zu $[Cu(Q_y)_2]$, welches eine antiferromagnetische Kopplung zwischen einem Semichinonat und dem Kupfer(II)spin aufweist. Durch Zusatz eines stärkeren freien Donormoleküls wie Triphenylphosphan wird, wie durch die ESR-Spektroskopie und dazugehörige Simulation gezeigt werden kann, ein Chinonligand durch zwei Triphenylphosphanmoleküle substituiert, wobei ein Elektronentransfer vom Semichinon ($Q^{\cdot-} \rightarrow Q^0$) zum Kupfer ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$) stattfinden muss.

Die Einelektronenschritte sind für alle Systeme ligandenzentriert und führen nach Schema 2.7.1 zu Ligand-Ligand-gemischvalenten Situationen bei der ersten Elektronenaufnahme bzw. -abgabe. Nach der

zweiten Oxidation müssten beide Liganden in der Chinonform vorliegen, der Chinonsauerstoff ist jedoch ein äußerst schlechter Donor und die Koordination zum Kupfer wird entsprechend verringert, wodurch die Irreversibilität der zweiten Oxidation erklärt werden kann. Nach der zweiten Reduktion liegen beide Liganden in der Catecholatform vor, dies bedeutet eine sehr hohe negative Ladung auf engem Raum, die das Kupfer(II)zentrum kaum kompensieren^[23] kann, weswegen hier eventuelle Dissoziationen begünstigt sind.



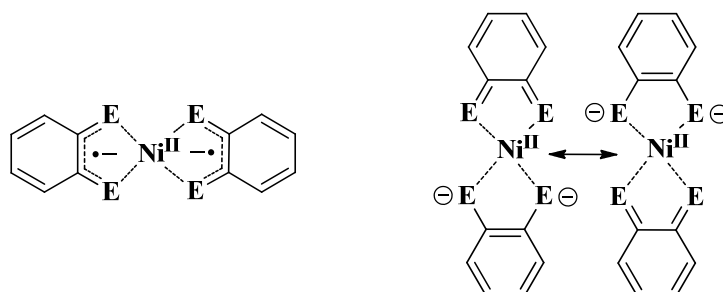
Schema 2.7.1 Redoxschema von [Cu(Q)₂] (mit Q = Q_a; Q_z).

3. Kapitel

Quadratisch-planare Bis-Chinon-Komplexe des Nickels mit Q_z und Q_a

3.1 Allgemeines

Diamagnetische quadratisch-planare Komplexe des Nickels mit *o*-Catecholaten^[26a], *o*-Amidophenolaten^[58], *o*-Amidothiophenolaten^[59], *o*-Phenylendiamiden^[32a-c, 60] und *o*-Benzodithiolaten^[23] sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Für den Grundzustand wurden zwei Modelle, das Singulettbiradikal^[61] und die Chinon-Catechol-Resonanz^[59c, 62], diskutiert (Schema 3.1.1). Intensive, zum Teil theoretische Studien^[63] legen nahe, dass die quadratisch-planaren Nickel(II)-Verbindungen als Singulettbiradikale anzusehen sind. Als Singulettbiradikale werden Verbindungen bezeichnet, die zwei ungepaarte Elektronen besitzen, jedoch mittels antiferromagnetischer Kopplung einen diamagnetischen Grundzustand mit $S = 0$ aufweisen können.



Schema 3.1.1 Grundzustandsmodelle: Singulettbiradikal (links) und Chinon-Catechol-Resonanz (rechts) ($E = O, NR, S$).

Bei der neutralen Verbindung $[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]$ war laut Ye^[33b] der Einfluss der zweiten Koordinationssphäre (Thioether) nicht zu beobachten, jedoch ändert sich dies durch Oxidation. Während $[\text{Ni}(\text{Q}_x)_2]$ ^[60] eine Zweielektronenoxidation zeigt, die nach einem ECE-Mechanismus verläuft, kann für $[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]$ diese Oxidation in zwei Einelektronenschritten aufgespalten werden, was eindeutig für einen Einfluss des Thioethers spricht. Im Folgenden soll untersucht werden, ob sich der Mechanismus der Zweielektronenoxidation durch Variation der „zweiten Koordinationssphäre“ beeinflussen lässt.

3.2 Synthese und Charakterisierung

Beide Nickelverbindungen $[\text{Ni}(\text{Q})_2]$ ($\text{Q} = \text{Q}_a, \text{Q}_z$) wurden analog zu den bereits beschriebenen Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Q}_x)_2]$ ^[60] und $[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]$ ^[33b] in Acetonitril mit Triethylamin als Base hergestellt. Die neutralen Verbindungen sind in dem polaren Lösungsmittel nur in geringem Umfang löslich und können als grüne Feststoffe erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte über ¹H-NMR-Spektroskopie, CHN-Analyse und Massenspektrometrie. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen Signale an den erwarteten Positionen. Für die Methylthioethergruppe wird eine chemische Verschiebung von δ (ppm) = 2.49, für die Methylethergruppe von δ (ppm) = 3.84 festgestellt. Die chemische Verschiebung der Methylgruppen liegt nahe an den Signalen der freien Liganden.

Beide Verbindungen zeigen keine verbreiterten Signale, was zeigt, dass die antiferromagnetische Kopplung stark ausgeprägt ist.

3.3 Molekülstruktur

Einkristallstrukturanalyse von [Ni(Q_y)₂] ist anhand der nadelförmigen Kristalle nur mit nicht zufriedenstellenden Ergebnissen möglich ($wR(F^2) = 0.3446$, $GOF = 1.132$, $R_{int} = 0.1636$, $\sigma_{SD} = \pm 0.005 - 0.01$ Å (Anhang A)) Von [Ni(Q_a)₂] und [Ni(Q_z)₂] wurden keine Kristalle erhalten. Aus der erhaltenen Struktur können die Bindungslängen zur Oxidationsstufenbestimmung der Liganden nicht herangezogen werden. Dies scheint ein intrinsisches Problem dieser quadratisch-planaren Nickelverbindungen bezüglich des Kristallwachstums (Verwachsungen/Zwillingsproblem) darzustellen, das sich ebenfalls durch die Literatur zieht^[60-63], da nur wenige Molekülstrukturen dieses Typs von Nickelverbindungen publiziert^[60] sind. Für [Ni(Q_y)₂] wurde, im Zuge dieser Dissertation, eine Molekülstruktur erhalten (Abbildung 3.3.1), anhand der die quadratisch-planare Konfiguration (Diederwinkel (O(1)-Ni-N(1)/O'(1)-Cu-(N'(1))) = 0°; Summe der Winkel um Nickel 720°) des Zentralmetallatoms, sowie der über 3.5 Å große Metall-Schwefel-Abstand, der somit größer als der van-der-Waals-Abstand beider Elemente ist, eindeutig bestimmt werden (Tabelle 3.3.1 und 3.3.2). Erwähnenswert sind weiterhin die zentrosymmetrische Raumgruppe *C2/c* sowie die *trans*-Ständigkeit der Methylthioethergruppen bezüglich der Molekülebene (ober- und unterhalb).

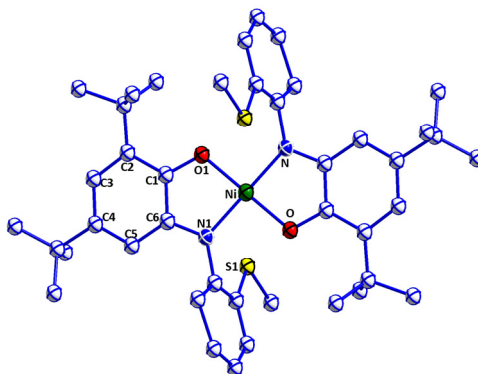


Abb. 3.3.1 Molekülstruktur des [Ni(Q_y)₂] (Gerechnet von S. Strobel).

	d[Å]		d[Å]
Ni – N1	1.884(7)	C1 – C2	1.414(10)
Ni – O1	1.835(5)	C2 – C3	1.395(10)
O1 – C1	1.324(10)	C3 – C4	1.425(10)
N1 – C6	1.365(10)	C4 – C5	1.386(10)
S1 – C14	1.751(8)	C5 – C6	1.414(10)
S1 – C21	1.798(9)	C6 – C1	1.441(10)

Tab. 3.3.1 Ausgewählte Bindungslängen im Kristall von [Ni(Q_y)₂].

O1 – Ni – N1	86.7(4)	O1 – Ni – O	180.0
O1 – Ni – N	93.3(5)	N1 – Ni – N	180.0

Tab. 3.3.2 Ausgewählte Bindungswinkel(°) des [Ni(Q_y)₂].

3.4 Elektrochemie

Die Zyklovoltammogramme wurden in Dichlormethan mit 0.1 M Bu₄NPF₆ als unterstützendem Elektrolyt bei Raumtemperatur aufgenommen und gegen das Fc⁺⁰-Paar referenziert. Ye^[33b] beschrieb 2005 in seiner Dissertation das quadratisch-planare [Ni(Q_y)₂]. Dabei war es möglich, die Zweielektronenoxidation, die diese Nickelverbindungen üblicherweise aufweisen, zu separieren. In Abbildung 3.4.1 sind die Zyklovoltammogramme mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s der neu dargestellten Nickelverbindungen [Ni(Q_z)₂] und [Ni(Q_a)₂] abgebildet. Die beiden Einelektronenreduktionen unterscheiden sich weder in Reversibilität noch im Potential stark von denen der bisher beschriebenen Verbindungen^[33b, 60-63]. Die erste Reduktion ist als reversibel zu betrachten, die zweite Reduktion kann nicht als reversibel bezeichnet werden.

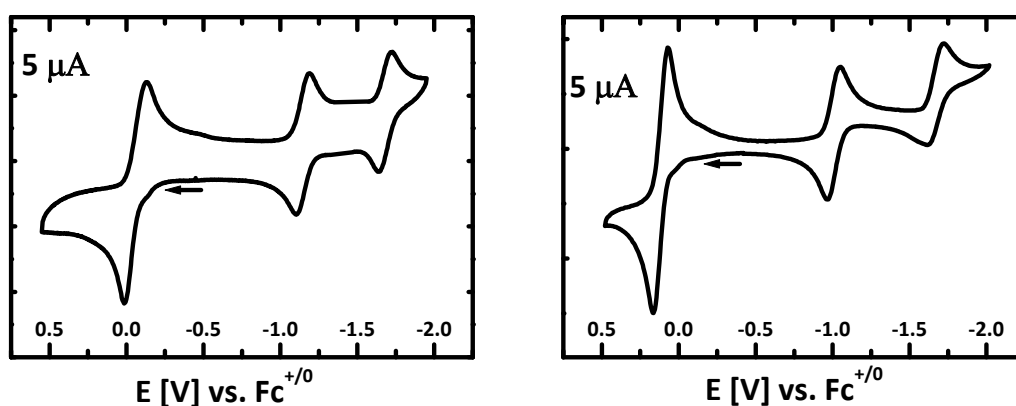


Abb. 3.4.1 Zyklovoltammogramme in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆) des [Ni(Q_z)₂] (links) und [Ni(Q_a)₂] (rechts) Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Raumtemperatur.

Der Mechanismus der Zweielektronenoxidation beider Verbindungen unterscheidet sich auch im Vergleich zu [Ni(Q_y)₂] und [Ni(Q_x)₂]. Wie Abbildung 3.4.2 zeigt sind zwei aufeinanderfolgende Durchläufe des [Ni(Q_z)₂] identisch, jedoch verändert sich mit Variation der Vorschubgeschwindigkeiten die Form der Oxidationswelle, wie auch die Lage und somit der Abstand der Peakpotentiale. Chaudhuri^[60] et al. beschreiben dies bei [Ni(Q_x)₂]. Weiterhin führt er dieses Verhalten einer chemisch vollständig reversiblen Zweielektronenoxidation, die vice versa über zwei Intermediate zum selben Ausgangszustand zurückführt, auf einen ECE-Mechanismus mit Beteiligung einer Ni(III)-Spezies zurück (Schema 3.4.1).

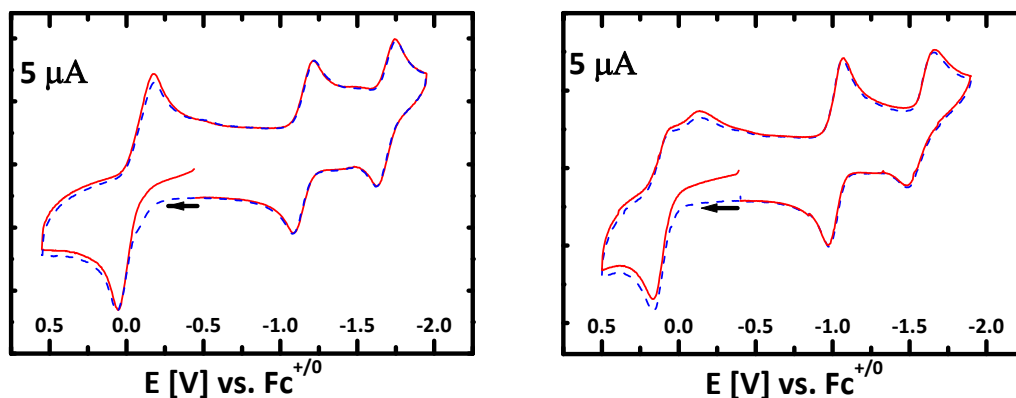
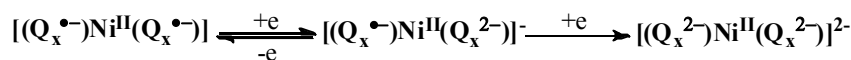


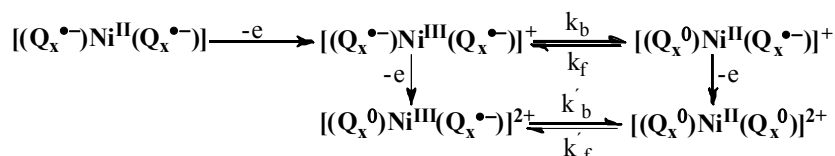
Abb. 3.4.2 Zyklovoltammogramme in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆) des [Ni(Q_z)₂]; zwei aufeinander folgende Durchläufe (—) erster Zyklus, (---) zweiter Zyklus) ohne zwischenzeitliches Rühren bei 350 mV/s (links) und 1 V/s (rechts).

Für den vorgeschlagenen Mechanismus der Oxidation liegen einige Einschränkungen vor, so muss unter anderem $E_{1/2}^2 < E_{1/2}^1$ gelten, da sonst analog zu $[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]$ ^[33b] bei 25°C zwei Wellen vorliegen würden.

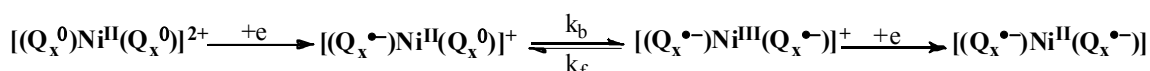
Reduktion:



Oxidation:



Rereduktion:



Schema 3.4.1 Beschriebenes Reduktionsschema (oben), ECE-Mechanismus der Oxidation- (Mitte) und ECE-Mechanismus der Re-Reduktion (unten) des $[\text{Ni}(\text{Q}_x)_2]$: Lit^[60].

Für $[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]$ gelten andere Voraussetzungen, in Abbildung 3.4.3 (links) ist das differenziell gepulste Voltammogramm der Verbindung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 30 mV/s abgebildet. Die Integration der Flächen gibt ein Verhältnis von 2 : 1 : 0.75. Für die Reduktion bestätigt dies die zuvor getroffenen Aussagen. Interessant ist, dass der Zweielektronenprozess bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten, nur eine kleine Änderung des Peakpotentialabstandes zeigt. Der Abstand ΔE ($E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 110$ mV für die Oxidation des $[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]$ indiziert, dass der Elektronentransfer anders verläuft als bei $[\text{Ni}(\text{Q}_x)_2]$ und $[\text{Ni}(\text{Q}_z)_2]$. Wie mit Hilfe von Tieftemperaturmessungen bei -40°C (Abbildung 3.4.3, Mitte und rechts) an $[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]$ in Dichlormethan gezeigt werden kann, erfolgt erst im Anschluss an die Zweielektronenoxidation ein chemischer Schritt, der eventuell von einer zusätzlichen Koordination des Methylethersauerstoffs begleitet wird. Des Weiteren spaltet die Zweielektronenoxidation bei tiefen Temperaturen nicht in zwei Wellen auf, was gegen einen chemischen Schritt zwischen den beiden Einelektronenschritten spricht. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Oxidation des $[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]$ um einen EEC-Mechanismus handelt. Die Halbstufenpotentiale aller Nickelverbindungen sind in Tabelle 3.4.1 zusammengefasst.

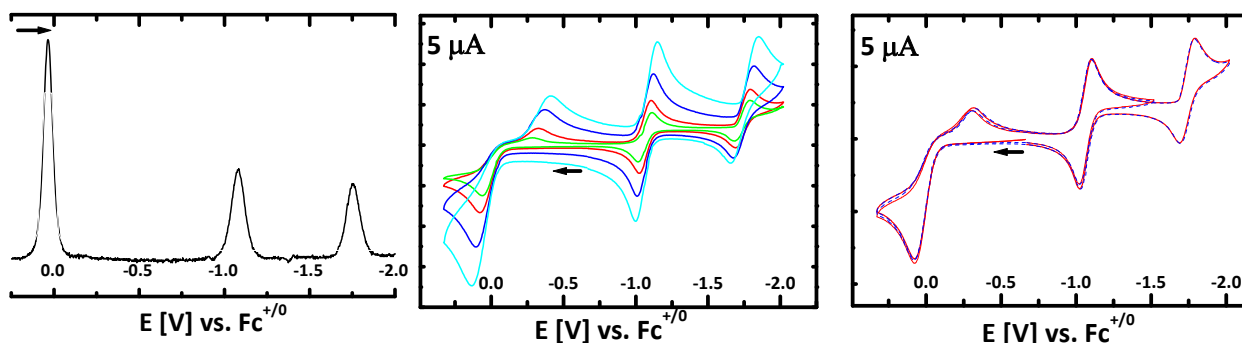


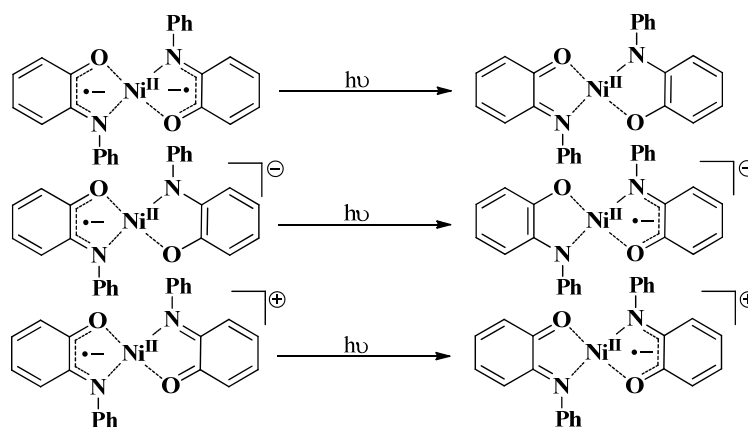
Abb. 3.4.3 Differenziell gepulstes Voltammogramm in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) des $[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]$ (links); Zyklovoltammogramm bei -40°C mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (50, 100, 250 und 500 mV/s) (Mitte), beide Zyklen bei 100 mV/s (rechts) (—) erster Zyklus, (---) zweiter Zyklus).

	E _{1/2} [V]	ΔE [mV]	E _{1/2} [V] (-40°C)	ΔE [mV] (-40°C)
$[\text{Ni}(\text{Q}_z)_2] \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{Q}_z)_2]^{2+}$	-0.06	150 (100 mV/s); 230 (350 mV/s)		
$[\text{Ni}(\text{Q}_z)_2] \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{Q}_z)_2]^-$	-1.15	70		
$[\text{Ni}(\text{Q}_z)_2]^- \longrightarrow [\text{Ni}(\text{Q}_z)_2]^{2-}$	E _{pc} = -1.72	100		
$[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2] \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]^{2+}$	0.12	100	0.07	380
$[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2] \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]^-$	-1.00	70	-1.00	80
$[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]^- \longrightarrow [\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]^{2-}$	E _{pc} = -1.72	120	E _{pc} = -1.75	100
$[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2] \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]^+$	-0.05 ^a			
$[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]^+ \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]^{2+}$	0.02 ^a			
$[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2] \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]^-$	-1.06 ^a			
$[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]^- \longrightarrow [\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]^{2-}$	E _{pc} = -1.79 ^a			

Tab. 3.4.1. Halbstufenpotentiale der verschiedenen Nickelverbindungen und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen. [Ni(Q_y)₂] : Li⁺^{33b}. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinarbeitsselektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/sec, gegen Fc⁺⁰.

3.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis/NIR-Spektren der beiden neutralen Nickelverbindungen [Ni(Q_a)₂] und [Ni(Q_z)₂] weisen ein zu [Ni(Q_y)₂] und [Ni(Q_x)₂] nahezu identisches Absorptionsspektrum auf (Abbildung 3.5.1). Der intensive Übergang bei 900 nm wird in der Literatur als Spin- und Dipolerlaubter LLCT („Ligand-to-Ligand-Charge-Transfer“) beschrieben und ist typisch für quadratisch-planare d⁸-Verbindungen (Schema 3.5.1) mit zwei antiferromagnetisch gekoppelten monoanionischen Semichinonatliganden^[60].



Schema 3.5.1 Elektronische Übergänge, LLCT des neutralen Komplexes (oben), LLIVCT des planaren Monoanions (Mitte) und der LLICVT des planaren Monokations (unten).

Durch UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in einer OTTLE^[64]-Zelle können ebenfalls die ionischen Produkte der Verbindungen untersucht werden (Abbildung 3.5.1). Die erste, ligandenzentrierte Reduktion führt zu einer Ligand-Ligand gemischtvalenten Situation, die sich durch das Auftreten eines LLIVCT („Ligand-to-Ligand-Inter-Valence-Charge-Transfer“) im NIR auszeichnet.

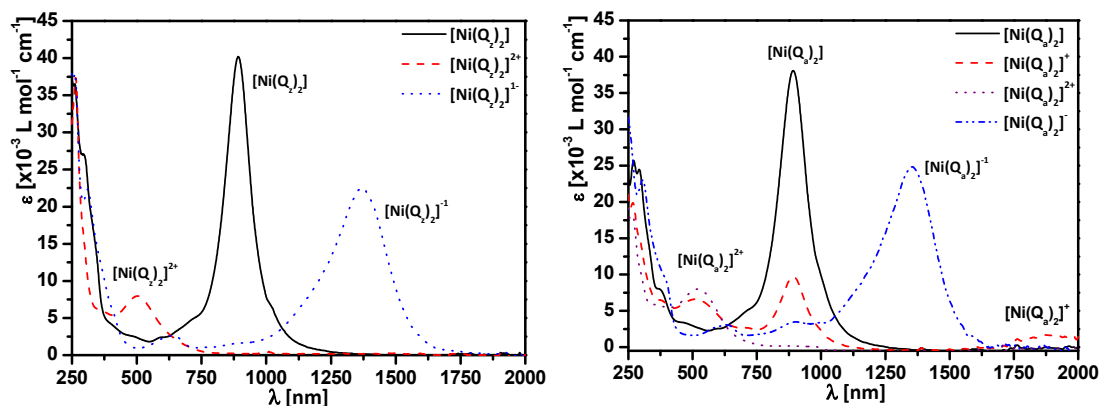


Abb. 3.5.1 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von [Ni(Q_z)₂] (Gemessen von J. Fiedler) (links) und [Ni(Q_a)₂] (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆).

Aufgrund des wenig reversiblen Verhaltens der zweiten Reduktion wurde diese nicht abgebildet, sie unterscheidet sich aber in keinem der Fälle von denen der bisher beschriebenen Verbindungen^[33b, 60]. Die Oxidation des [Ni(Q_z)₂] zeigt keinen Unterschied zu [Ni(Q_x)₂], dafür ist die bei 500 nm identifizierte Chinonbande (ILCT) bei [Ni(Q_y)₂] um 40 nm, bei [Ni(Q_a)₂] um 20 nm in Richtung höherer Wellenlängen verschoben. Von [Ni(Q_a)₂] konnte die Oxidation in zwei Einzelschritte separiert werden, dies war nicht aus dem Zyklovoltammogramm zu erwarten.

n	λ _{max} [nm] (ε [x 10 ³ L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
[Ni(Q _z) ₂] ²⁺	270(37.5), 360sh(6), 500(8)
[Ni(Q _z) ₂]	260(37), 300(27), 405(4), 480sh(3), 590sh(2.5), 715sh(5), 890(40)
[Ni(Q _z) ₂] ⁻	260(37.5), 310(22.5), 370sh(12), 410sh(6), 600(2.5) 650(3), 1160sh(7.5), 1370(22.5)
[Ni(Q _a) ₂] ²⁺	270(20), 380(8), 520(11)
[Ni(Q _a) ₂] ⁺	270(22.5), 300(17.5), 390sh(8), 510(9), 890(12.5), 1890(4)
[Ni(Q _a) ₂]	270(26), 290(24), 380(10), 480sh(6), 590sh(5), 700sh(7.5), 890(40)
[Ni(Q _a) ₂] ⁻	310(25), 400sh(12), 600(5), 650(6), 1180sh(12.5), 1350(27.5)
[Ni(Q _y) ₂] ²⁺	290sh, 420(16), 540(14)
[Ni(Q _y) ₂] ⁺	290sh, 390(20), 530(11)
[Ni(Q _y) ₂]	300sh, 415sh, 595(3), 720sh, 910(40)
[Ni(Q _y) ₂] ⁻	305sh, 630(1), 930sh, 1378(27.1)
[Ni(Q _y) ₂] ²⁻	260sh, 370(27)
[Ni(Q _x) ₂] ²⁺	290sh(12), 370sh(5), 505(7.5)
[Ni(Q _x) ₂]	290(24), 330sh(15), 420(3.8), 480sh, 590sh(3), 700sh(4), 890(37)
[Ni(Q _x) ₂] ⁻	320(18), 400(5), 580sh, 630(2.5), 880(7.5)
[Ni(Q _x) ₂] ²⁻	320(21), 400sh(6), 610(2.5)

Tab. 3.5.1 Absorptionswellenlängen von Bis(semichinonato)nickel(II) und Derivaten : Lit^[33b, 60]. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle.

Das einfach kationische [Ni(Q_a)₂]⁺ zeigt bei 1890 nm einen intensiven Übergang (ε = 4000 L mol⁻¹ cm⁻¹), der auf einen LLIVCT [(Q_a^{•-})Ni^{II}(Q_a⁰)] zurückzuführen ist. Für [Ni(Q_y)₂] konnten die beiden Oxidationen separiert werden, dabei wurde kein Übergang bei ähnlichen Energien beschrieben^[33b]. Dies bestätigt die Vermutung, dass es sich hier um unterschiedliche Elektronentransfermechanismen handelt. Unter den coulometrischen Bedingungen der OTTLE^[64]-Zelle kann [Ni(Q_a)₂] bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s reversibel oxidiert werden. In Tabelle 3.5.1 sind die Absorptionswellenlängen und Extinktionskoeffizienten zusammengefasst.

3.6 X-Band-ESR-Spektroskopie

Die X-Band-ESR-Spektroskopie in Dichlormethan mit 0.1 M Bu₄NPF₆, der elektrochemisch *in situ* erzeugten [Ni(Q_a)₂]⁻ und [Ni(Q_z)₂]⁻ zeigt bei Raumtemperatur isotrope unaufgelöste Signale ($g = 2.0396$ und $g = 2.0376$) mit g -Faktoren, die stark von dem eines rein organischen Radikals abweichen ($g \approx 2.0023$). Bei tieferer Temperatur (110 K) kann eine rhombische Aufspaltung (für [Ni(Q_a)₂]⁻: $g_1 = 2.100$, $g_2 = 2.012$ und $g_3 = 1.993$; für [Ni(Q_z)₂]⁻: $g_1 = 2.097$, $g_2 = 2.012$ und $g_3 = 1.995$; $A_{\perp} = 1.0$ mT) beobachtet werden. Die Signale wurden für diese Art von Verbindungen dahingehend interpretiert^[37c,60], dass das SOMO dieser Verbindungen, b_{2g} unter D_{2h} Symmetrie, grundsätzlich die antisymmetrische Kombination des SOMO des freien Semichinonatlignanden mit dem aus der Ebene ragenden d_{xz} -Orbitals des Nickels darstellt, wodurch die Anisotropie (Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung) der ESR-Signale erklärt werden kann. Der Metallanteil liegt bei etwa 15%. Im Vergleich der g -Faktoren Verbindungen ([Ni(Q_a)₂]⁻ und [Ni(Q_z)₂]⁻) ist der Unterschied klein. Wie Ye^[33b] beschreibt, weist [Ni(Q_y)₂]⁻ dagegen selbst bei 110 K ein isotropes Signal ($g_{295K} = 2.012$) auf was darauf hindeuten könnte, dass das Monoanion keine quadratisch-planare Konformation mit vierfacher Koordination besitzt.

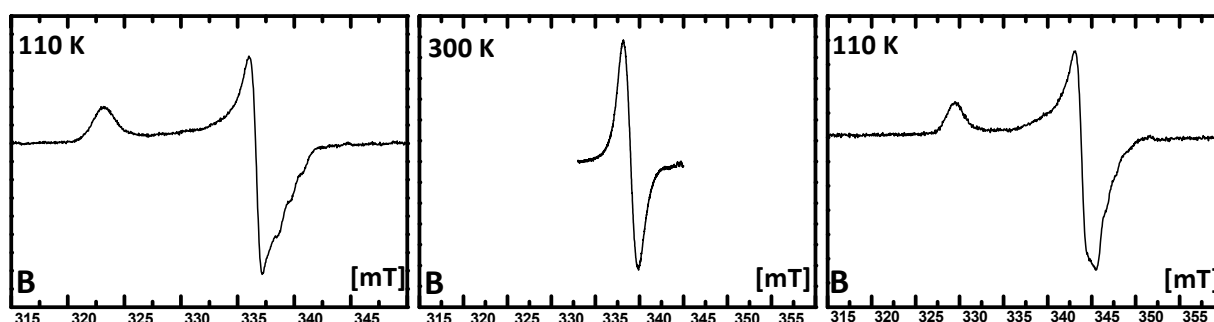


Abb. 3.6.1 X-Band-ESR-Spektroskopie von den *in situ* erzeugten Monoanionen [Ni(Q_z)₂]⁻ (links) und [Ni(Q_a)₂]⁻ (Mitte und rechts) in CH₂Cl₂, (0.1 M Bu₄NPF₆) (Gemessen von L. Steudle).

Die Monokationen [Ni(Q_a)₂]⁺ und [Ni(Q_z)₂]⁺ hingegen sind schwierig zu detektieren, da sie in immer nur Zwischenstufen darstellen. Bei Raumtemperatur zeigen beide Verbindungen wenig bis unaufgelöste isotrope Signale. Die g -Faktoren ($g([Ni(Q_z)₂]⁺) = 2.004$, $a(^{14}\text{N}) = 0.3$ mT; $g([Ni(Q_a)₂]⁺) = 1.996$) sind verschieden, die Werte liegen nahe bei dem eines freien Elektrons, was auf einen organisch zentrierten Spin hindeutet. Für [Ni(Q_y)₂]⁺ wurde bei Raumtemperatur ein kleinerer Wert ($g = 1.972$) festgestellt^[33b]. Die g -Werte sind in Tabelle 3.6.1 zusammengefasst.

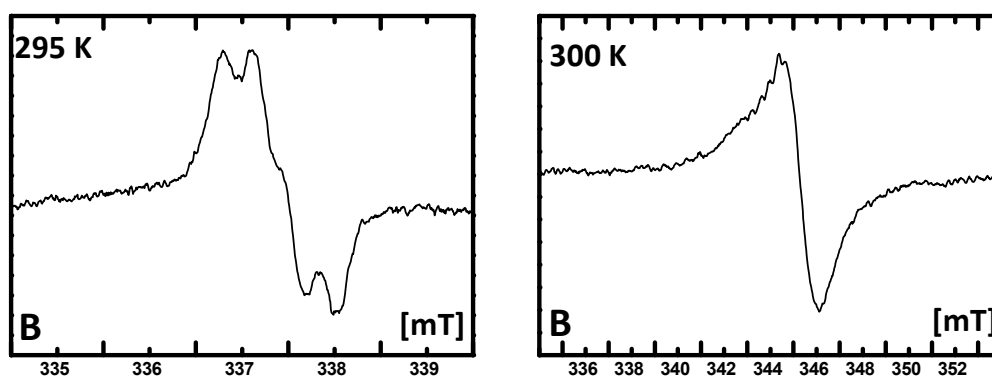


Abb. 3.6.2 X-Band-ESR-Spektroelektrochemie (Oxidation) von [Ni(Q_z)₂] (links) und [Ni(Q_a)₂] (rechts) in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆) (Gemessen von L. Steudle).

	295 K	110 K				
	g ⁼	g _x ⁼	g _y ⁼	g _z ⁼	Δg ⁼	g _{av} ⁼
[Ni(Q _a) ₂] ⁻	2.040	1.993	2.012	2.100	0.107	2.036
[Ni(Q _a) ₂] ⁺	1.996	nb	nb	nb	--	--
[Ni(Q _z) ₂] ⁻	2.038	1.995	2.012	2.097	0.101	2.035
[Ni(Q _z) ₂] ⁺	2.004 (0.3 mT)	nb	nb	nb	--	--
[Ni(Q _y) ₂] ⁻	2.012	1.965	1.965	1.965	0	1.965
[Ni(Q _y) ₂] ⁺	1.972	nb	nb	nb	--	--
[Ni(Q _x) ₂] ⁻	nb	2.046	2.014	2.075	0.029	2.045
[Ni(Q _x) ₂] ⁺	nb	nb	nb	nb	--	--

Tab. 3.6.1 g-Werte aus den ESR-Spektren, aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinarbeits Elektrode (nb = nicht beobachtet).

Das SOMO der Monoanionen [Ni(Q_a)₂]⁻ und [Ni(Q_z)₂]⁻ besitzt einen Metallanteil von ca. 25 % (Δg ≈ 0.1), die Anionen sollten deshalb, aufgrund der vorhandenen Orbitalüberlappung^[37e], planar vorliegen. Das ESR-Spektrum des Monokations [Ni(Q_z)₂]⁺ zeigt eine Hyperfeinaufspaltung mit a(¹⁴N) = 0.3 mT, wobei die Hyperfeinaufspaltung des Wasserstoffs (¹H) ist nicht eindeutig bestimmbar. Aufgrund der Beobachtung einer Hyperfeinaufspaltung und keiner Anisotropie (Metallanteil unter 10%) kann das Monokation [(Q_z⁻)Ni^{II}(Q_z⁰)⁺ nicht planar vorliegen.

3.7 Zusammenfassung

In der ESR-Spektroskopie unterscheiden sich die Monokationen [Ni(Q_z)₂]⁺ und [Ni(Q_a)₂]⁺. Das [Ni(Q_z)₂]⁺ liegt demnach nicht planar vor, was ebenfalls durch das Fehlen eines LLIVCT im UV/Vis/NIR-Spektrum deutlich wird. Eine Kommunikation (Delokalisation des Spins) zwischen den Chinonliganden ist dadurch gehindert. [Ni(Q_a)₂]⁺ liegt hingegen planar vor, dies zeigt sich durch das Auftreten eines deutlichen LLIVCTs im NIR bei 1890 nm. Der Spin ist hier über das gesamte Molekül delokalisiert. Die Situation des [Ni(Q_x)₂] kann aufgrund der unvollständig vorliegenden Daten^[37c, 60] nicht beschrieben werden die Ähnlichkeiten im Zyklovoltammogramm legen jedoch nahe, dass sie analog zu [Ni(Q_z)₂] ist. Der g-Wert^[33b] des [Ni(Q_y)₂]⁺ ist nahe an dem des [Ni(Q_a)₂]⁺ jedoch ist keine Bande^[33b] im NIR für das Monokation beschrieben.

4. Kapitel

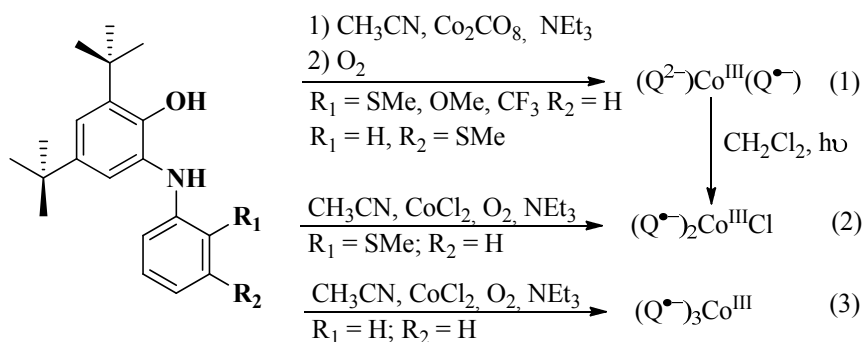
Homoleptische Bis-Chinon-Cobaltkomplexe mit Q_y, Q_a und Q_z

4.1 Allgemeines

Cobaltkomplexe mit redoxaktiven Liganden, die durch externe Stimulation wie Licht oder Temperatur zwischen zwei stabilen Formen wechseln können, werden seit längerem als mögliche Bausteine für Informationsspeicherung auf molekularem Level diskutiert^[65]. Vier- und fünffachkoordinierte Komplexe des Cobalts mit Dioxolenliganden und deren Derivate sind seit langem bekannt^[62, 66] und wurden intensiv untersucht. Selbst mit zuverlässigen kristallographischen Daten und guter Molekülstruktur ist eine Aussage über die tatsächliche Elektronendichteverteilung nicht einfach, da niemals sicher davon ausgegangen werden kann, dass die in Lösung spektroskopierten Daten mit denen der auskristallisierten Moleküle (siehe Kapitel 8.3) übereinstimmen. Die unterschiedliche Zeitskala, Mittelwertbildung der Bindungslängen und die Existenz von Gleichgewichten macht die Interpretation nicht unkompliziert. Bill^[37e] et al. publizierten das quadratisch-planare [(Q_{CF₃}²⁻)Co^{III}(Q_{CF₃}⁻)] (H₂Q_{CF₃} = 2-(2-Trifluoromethyl)-anilino-4,6-di-*tert*-butylphenol), Poddel'sky^[67] hingegen erhielt mit sterisch gehinderten Amidophenolatliganden quadratisch-planare Verbindungen, die er als [(Q_{Pr}⁻)Co^{II}(Q_{Pr}⁻)] (Q_{Pr} = 4,6-Di-*tert*-butyl-*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-*o*-iminobezochinon) beschrieb. Die Zuordnung der tatsächlichen Elektronendichteverteilung gestaltet sich schwierig, da das Co^{II}/Co^{III} – Paar ähnliche Energien der Grenzorbitale aufweist wie die chinoiden Liganden.

4.2 Synthese und Charakterisierung

Je nach eingesetztem Metalledukt wird die Reaktion und somit das erhaltene Produkt beeinflusst (Schema 4.2.1). Mit Cobalt(II)halogeniden in Acetonitril werden fünffachkoordinierte Cobalt(III)-Verbindungen erhalten (Schema 4.2.1 (2)), die durch Reduktion das axial koordinierte Halogenid abspalten^[67]. Mit Amidophenolat und wasserfreiem Cobalt(II)chlorid wird der Tris(semichinonato)cobalt(III)-Komplex erhalten^[68] (Schema 4.2.1 (3)).



Schema 4.2.1 Darstellung verschiedener Cobaltverbindungen in Abhängigkeit vom Metalledukt.

Interessanter sind jedoch die hier erhaltenen neutralen Verbindungen mit vierfach koordiniertem Cobalt [Co(Q_y)₂], [Co(Q_a)₂] und [Co(Q_z)₂]. Die Darstellung erfolgte mit Dicobaltoctacarbonyl unter Argonatmosphäre in Acetonitril (Schema 4.2.1 (1)). Nach zwei Stunden unter Rückfluss wurde eine farblose Lösung erhalten, die an Luft heiß filtriert wird. Bei Kontakt mit Sauerstoff fällt unmittelbar ein blauschwarzer Feststoff aus, der sich in allen gängigen Lösungsmitteln (außer Acetonitril) wieder lösen lässt. Jedoch sind die Cobaltverbindungen in Lösung, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, äußerst empfindlich gegen O₂ und Licht und teilweise nur wenige Minuten stabil. UV/Vis-Messungen in Toluol zeigten, dass die Verbindungen von Luftsauerstoff ohne Zersetzung zu [Co(Q)₂]⁺ oxidiert werden. In Dichlormethan unter Lichteinstrahlung konnte die von Poddelsky^[67] berichtete Bildung von [(Q)₂CoCl] ebenfalls beobachtet werden. Die Charakterisierung der paramagnetischen Komplexe erfolgte über CHN-Analyse, Massenspektrometrie und UV/Vis-Spektroskopie.

4.3 Elektrochemie

Die Zyklovoltammogramme wurden in Methylenchlorid unter Licht- und Luftausschluss mit 0.1 M Bu₄NPF₆ als unterstützendem Elektrolyten aufgenommen und gegen des Fc⁺⁰-Paar referenziert.

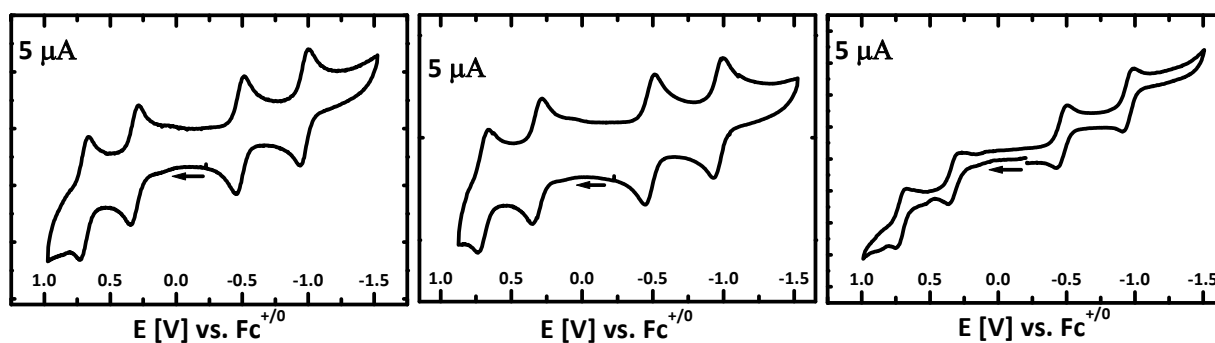


Abb. 4.3.1 Zyklovoltammogramme von [Co(Q_y)₂] aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s (links) 0.5 V/s (Mitte) und 25 mV/s (rechts).

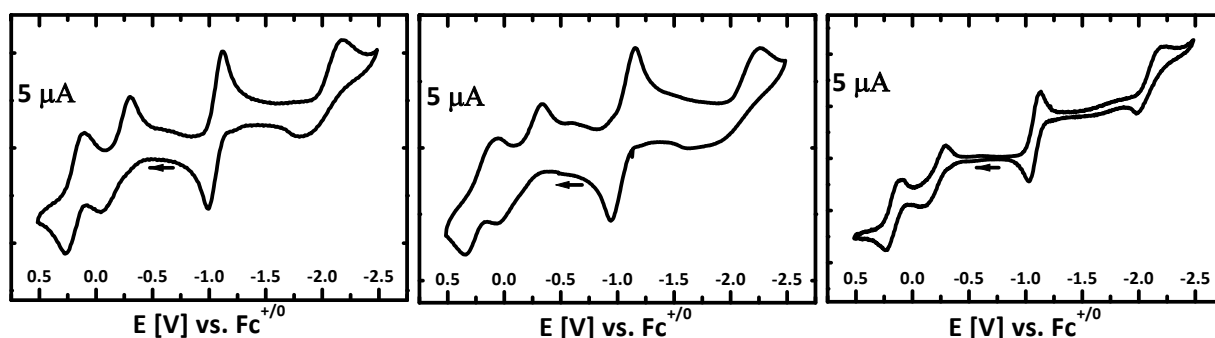


Abb. 4.3.2 Zyklovoltammogramme von [Co(Q_a)₂] aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s (links) 0.5 V/s (Mitte) und 25 mV/s (rechts).

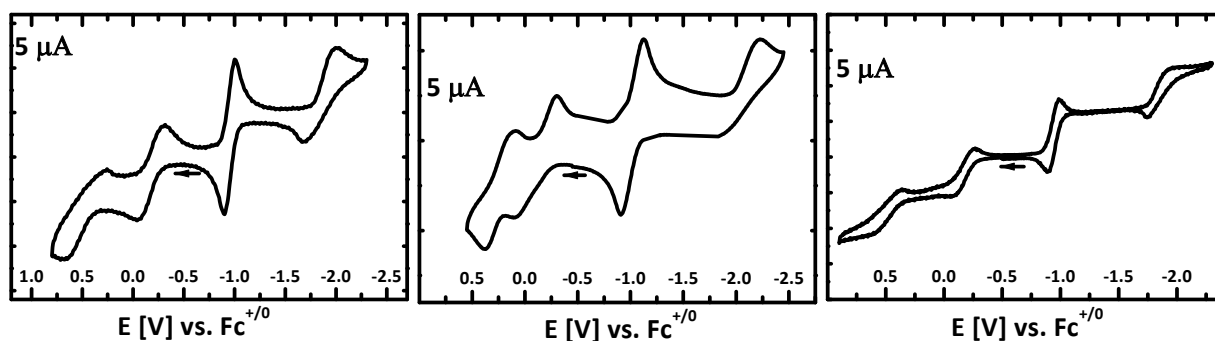


Abb. 4.3.3 Zyklovoltammogramme von [Co(Q_z)₂] aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s (links) 0.5 V/s (Mitte) und 25 mV/s (rechts).

Alle Cobaltverbindungen zeigen im Lösungsmittelfenster vier Einelektronenprozesse. [Co(Q_y)₂] weist zwei reversible Oxidationen und zwei reversible Reduktionen auf (Abbildung 4.3.1). Die Zyklovoltammogramme des [Co(Q_a)₂] und [Co(Q_z)₂] hingegen zeigen bei ca. E_{1/2} = -1 V einen elektrochemisch reversiblen Prozess, die zweite Reduktion scheint mit einem Zerfall der Verbindung einherzugehen (Abbildung 4.3.2 und 4.3.3).

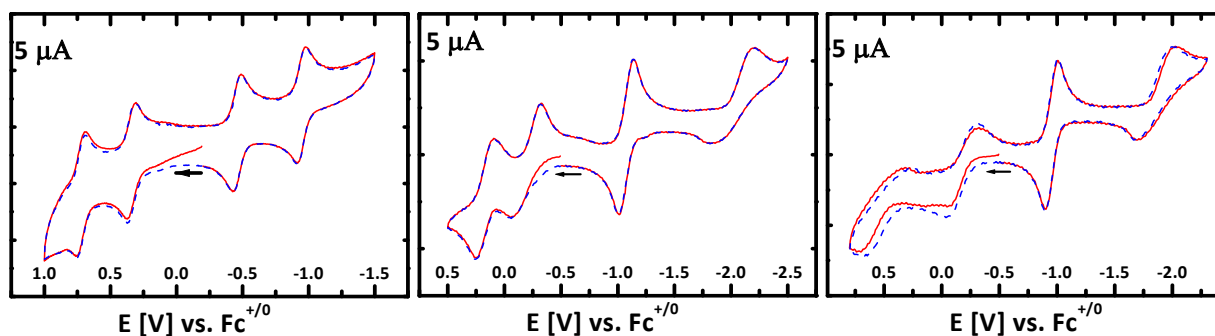


Abb. 4.3.4 Zyklovoltammogramme in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆) von [Co(Q_y)₂] (links), [Co(Q_a)₂] (Mitte) und [Co(Q_z)₂] (rechts); beide Zyklen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Tieftemperaturmessungen brachten in diesen Fällen keinerlei Veränderungen der Zyklovoltammogramme, somit kann keine Aussage über das Vorliegen von chemischen Gleichgewichten im Anschluss an den Elektronentransfer getroffen werden. Der Vergleich zwischen erstem und zweitem Zyklus zeigt bei [Co(Q_a)₂] (Abbildung 4.3.4, Mitte) keine Veränderung, somit kann davon ausgegangen werden, dass die Prozesse chemisch reversibel sind, bei [Co(Q_z)₂] (Abbildung 4.3.4, rechts) hingegen sind die beiden Oxidationswellen verändert. Bemerkenswert ist neben der Reversibilität des [Co(Q_y)₂] die Verschiebung der Halbstufenpotentiale zu positiveren Werten hin. Dies kann als ein Indiz für eine Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem in der zweiten Koordinationssphäre befindlichen Methylthioether gewertet werden. Balch und Holm^[62] beschrieben bisher als einzige das Vorliegen einer zweiten Oxidation dieser Verbindungsklasse. Der Vergleich von Zyklovoltammogrammen gestaltet sich schwierig, da in der Literatur einzig die Potentiale angegeben sind. Die Form der Wellen wurde nicht berichtet, eventuell denkbar sind irreversible Reaktionen der kationischen Spezies [Co(Q_a)₂]⁺ und [Co(Q_z)₂]⁺ mit dem Leitsalz oder wahrscheinlicher mit dem Lösungsmittel Dichlormethan zu [Co(Q)₂Cl]. Weiterhin konnte von [Co(Q_y)₂] eine dritte reversible Oxidation, die außerhalb des in der zyklometrisch zugänglichen Messbereichs

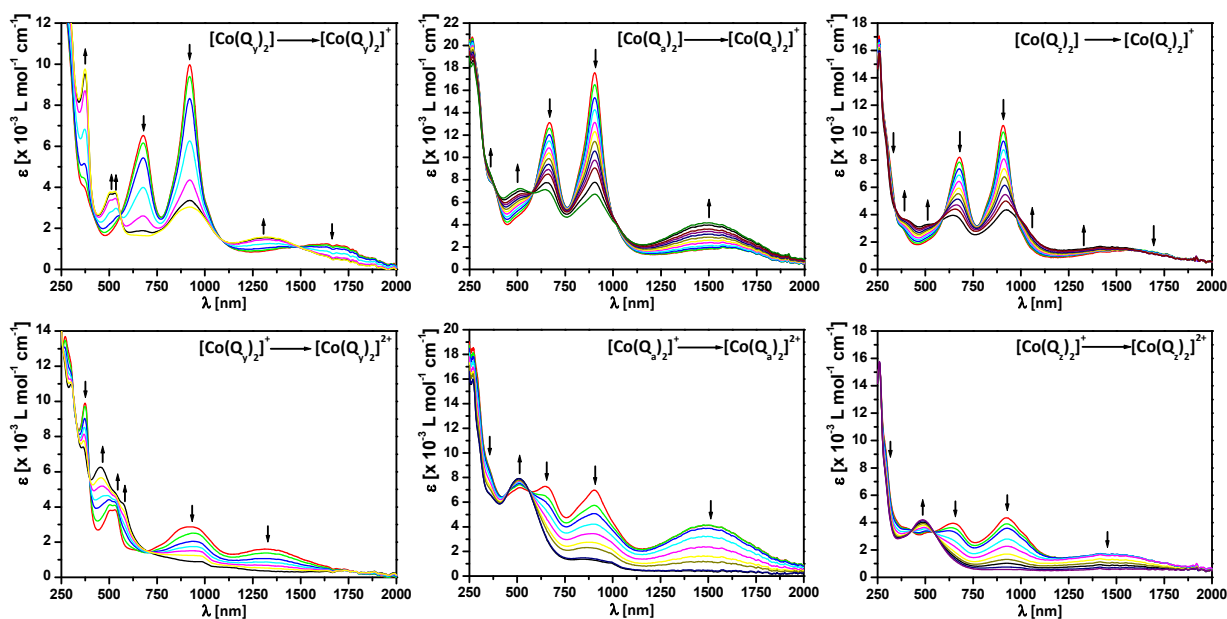


Abb. 4.4.1 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie für die erste und zweite Oxidation von [Co(Q_y)₂] (Gemessen von J. Fiedler) (links), [Co(Q_a)₂] (Mitte) und [Co(Q_z)₂] (rechts), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆).

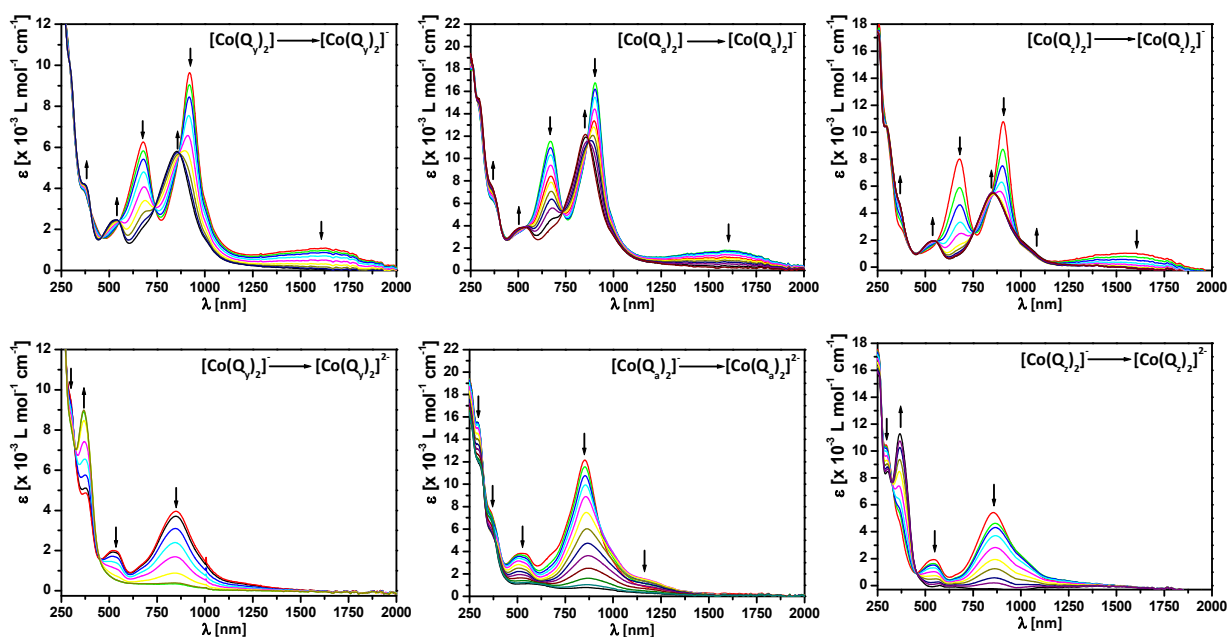


Abb. 4.4.2 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie für die erste und zweite Reduktion von [Co(Q_y)₂] (links) (Gemessen von J. Fiedler), [Co(Q_a)₂] (Mitte) und [Co(Q_z)₂] (rechts), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆).

Im Verlauf der ersten Oxidation (Abbildung 4.4.1, oben), die unter OTTLE^[64]-Bedingungen bei allen Verbindungen chemisch reversibel verläuft, verschiebt sich die Bande im NIR in Richtung höherer Energie. Für [Co(Q_a)₂]⁺ verdoppelt sich zusätzlich der Extinktionskoeffizient der Absorption, dies spricht für das Vorliegen von [(Q^{•+})Co^{II}(Q⁰)]⁺. Die LMCTs verlieren an Intensität, bei [Co(Q_y)₂] verschwindet die energiereichere LMCT-Bande beinahe vollständig, dafür erscheint ein neue Bande bei 370 nm ($\epsilon = 10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die bei den anderen Verbindung nicht beobachtet wird. Bei allen drei Cobaltkomplexen zeigt sich bei ca. 500 nm eine weitere Absorption, der einer Chinonbande ($\pi - \pi^*$) zugeordnet werden könnte. Im Verlauf der zweiten Oxidation (Abbildung 4.4.1, unten) verschwinden die LMCTs sowie der LLIVCT im

NIR vollständig. Die Chinonbande bei 500 nm wird bei [Co(Q_a)₂] und [Co(Q_z)₂] intensiver. Bei [Co(Q_y)₂] verschiebt sich die Absorption in Richtung höherer Energie zu 450 nm, die intensive Bande bei 370 nm verliert an Intensität und es bleibt eine Schulter bestehen (Abbildung 4.4.3). Alle drei Cobaltverbindungen liegen im Dikation als [Co^{II}(Q⁰)₂]²⁺ vor.

Eine dritte, reversible Oxidation wurde ausschließlich für [Co(Q_y)₂] beobachtet und konnte mit Hilfe der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie untersucht werden. Bei 370 und 500 nm ($\epsilon = 13000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\epsilon = 10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) intensivieren sich die Banden. Die Schulter, die bei 700 nm ($\epsilon = 3000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auftritt kann aufgrund der vorliegenden Situation nur einem Ladungstransfer zwischen den elektronenarmen Chinonliganden und dem Co^{III} entsprechen und somit kann die Verbindung im Trikation nur als [Co^{III}(Q_y⁰)₂]³⁺ vorliegen.

Durch die erste Reduktion (Abbildung 4.4.2, oben) verschwindet der LLCT im NIR, wie auch der LMCT bei kleiner Wellenlänge. Die Intensität des zweiten LMCT verringert sich, die Bande bleibt aber bei allen drei Verbindungen bestehen. Welche der beiden möglichen Formen [(Q⁻)Co^{II}(Q²⁻)]⁻ oder [(Q²⁻)Co^I(Q²⁻)]⁻ vorliegt kann aus den Spektren nicht geschlossen werden. Gegen [(Q⁻)Co^{II}(Q²⁻)]⁻ könnte das Fehlen einer NIR-Bande sprechen. Durch die zweite Reduktion (Abbildung 4.4.2, unten), die zu [Co^{II}(Q²⁻)₂]²⁻ führen muss und mit dem Zerfall der Verbindungen einhergeht, sind nur noch Absorptionen zu verzeichnen die unter 450 nm liegen. Im Unterschied zu [Co(Q_a)₂]²⁻ kann bei den beiden anderen Verbindungen eine sehr intensive Bande bei ca. 380 nm beobachtet werden. In Tabelle 4.4.1 sind die Absorptionsmaxima sowie deren Extinktionskoeffizienten zusammengefasst.

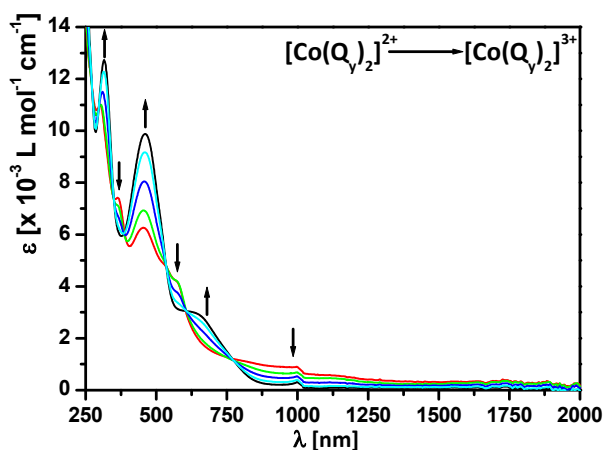


Abb. 4.4.3 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie für die dritte Oxidation von [Co(Q_y)₂] (Gemessen von J. Fiedler), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆).

n	λ_{\max} [nm] (x 10 ⁻³ ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
[Co(Q _y) ₂] ³⁺	315(12), 370(5)
[Co(Q _y) ₂] ²⁺	300sh(11), 370sh(7), 460(6), 540sh(5), 580sh(4)
[Co(Q _y) ₂] ⁺	375(10), 500(4), 535(4), 920(3), 1300(1.5)
[Co(Q _y) ₂]	370sh(4), 675(6.5), 930(10), 1660(1)
[Co(Q _y) ₂] ⁻	380sh(4), 530(2.5), 690sh(2), 850(6)
[Co(Q _y) ₂] ²⁻	370(9)
[Co(Q _a) ₂] ²⁺	280(16), 515(8)
[Co(Q _a) ₂] ⁺	280(18), 360sh(9), 510(7), 650(7), 905(7), 1500(4)
[Co(Q _a) ₂]	270(21), 380sh(8), 490sh(5), 670(13), 905(18), 1600(2)
[Co(Q _a) ₂] ⁻	295(15), 360sh(8), 520(4), 850(12)
[Co(Q _a) ₂] ²⁻	310(12), 370(5)
[Co(Q _z) ₂] ²⁺	260(16), 490(4)
[Co(Q _z) ₂] ⁺	260(15), 400(4), 510(3), 645(4), 930(4), 1400(2)
[Co(Q _z) ₂]	260(17), 380sh(3), 680(8), 905(11), 1650(1.5)
[Co(Q _z) ₂] ⁻	260(18), 365sh(5), 540(2), 850(6)
[Co(Q _z) ₂] ²⁻	315(8), 370(11)

Tab. 4.4.1 Absorptionsmaxima von Bis(semichinonato)cobalt(II)verbindungen. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle.

4.5 ESR-Spektroskopie

Durch X-Band-ESR-Spektroskopie konnten die erhaltenen Neutralkomplexe [Co(Q_y)₂], [Co(Q_a)₂] und [Co(Q_z)₂] untersucht werden. Der vorliegende Grundzustand für [Co(Q_a)₂], [Co(Q_z)₂] und [Co(Q_y)₂] besitzt $S = \frac{1}{2}$. Für [Co(Q_y)₂] wurde bei Raumtemperatur ein gut aufgelöstes ESR-Signal erhalten ($g = 2.005$; $a(^{59}\text{Co}) = 0.4 \text{ mT}$) das auf einen organisch zentrierten Spin hindeutet. Bei 110 K zeigt die Verbindung ein rhombisches Signal ($g_1 = 2.015$, $g_2 = 2.003$, $g_3 = 1.965$, $a(^{59}\text{Co}) = 2.5 \text{ mT}$) (Abbildung 4.5.1).

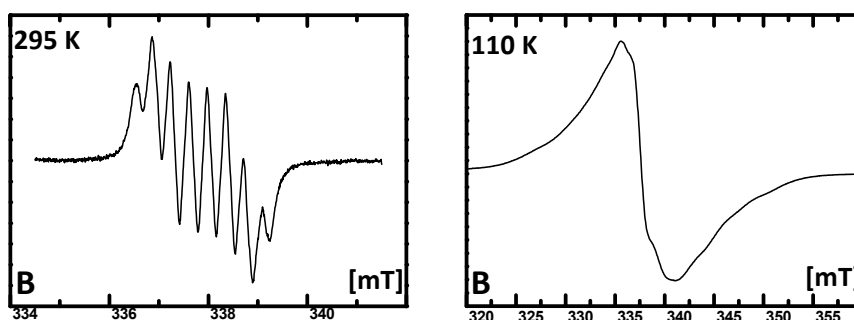


Abb. 4.5.1 X-Band-ESR-Spektren des [Co(Q_y)₂] in Dichlormethan bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts).

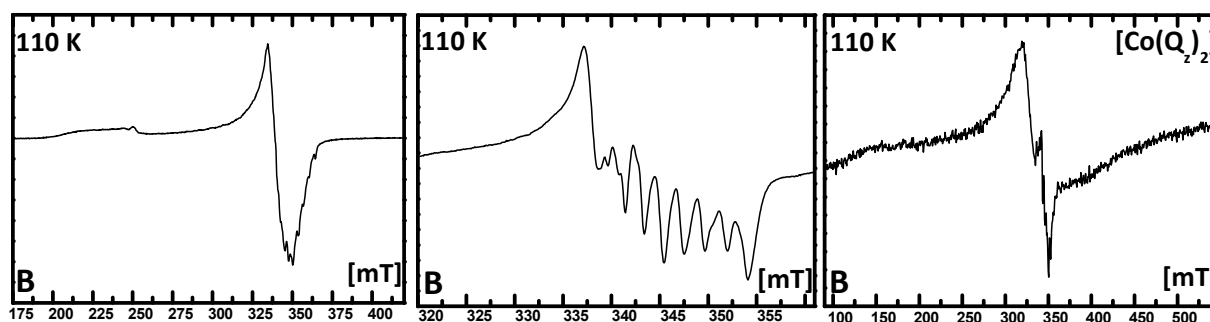


Abb. 4.5.2 X-Band-ESR-Spektren des [Co(Q_a)₂] bei 110K in Dichlormethan (links) bzw. Toluol (Mitte) und von [Co(Q_z)₂] bei 110K in Dichlormethan/Toluol (1:1) (rechts) (Gemessen von J. Fiedler).

[Co(Q_a)₂] und [Co(Q_z)₂] weisen bei Raumtemperatur keine ESR-Signale auf, erst bei tiefen Temperaturen zeigen sie eine detektierbare Resonanz (Abbildung 4.5.2). [Co(Q_a)₂] weist in Toluol ein aufgelöstes rhombisches Signal ($g_1 = 2.994$, $g_2 = 2.033$ und $g_3 = 1.960$) auf, das für quadratisch-planare low-spin Cobalt(II)-Verbindungen (d^7) berichtet wurde. Eine weitere Erklärung, wie sie Bill^[37e] anführt, geht von quadratisch planar umgebenen high-spin Cobalt(III) ($S = 1$) aus, bei dem ein ungepaartes Elektron stark antiferromagnetisch mit dem ungepaarten Elektron des Semichinons gekoppelt ist, was auf ein ungepaartes Elektron im selben Orbital wie im Co^{II}-Fall hinführt. Für [Co(Q_z)₂] (Abbildung 4.5.3) konnte bei 110 K in reinem Toluol kein aussagekräftiges Signal erhalten werden. Dies könnte ein Anhaltspunkt dafür sein, dass die antiferromagnetische Kopplung nicht sehr ausgeprägt ($S > \frac{1}{2}$) ist, wofür auch die große Breite und Gestalt des ESR-Signals ($g_z = 4.578$, $g_y = 2.026$ und $g_x = 1.718$) spricht, dies sollte durch Messungen bei 4 K überprüft werden.

	295 K	110 K				
	$g^=$	$g_x^=$	$g_y^=$	$g_z^=$	$\Delta g^=$	$g_{iso}^=$
[Co(Q _y) ₂]	2.005	1.965	2.003	2.015	0.05	1.995
[Co(Q _a) ₂]	nb	1.960	2.033	2.994	1.035	2.376
[Co(Q _z) ₂]	nb	1.718	2.026	4.578	2.859	3.056
[Co(Q _{CF₃)₂]}	nb	1.991	2.051	2.810	0.820	2.314

Tab. 4.6.1 g -Werte aus den ESR-Spektren, aufgenommen in CH₂Cl₂ (nb = nicht beobachtet), [Co(Q_{CF₃)₂] : Lit^[37e].}

4.7.1 Zusammenfassung

Das unterschiedliche ESR-spektroskopische Verhalten der Neutralverbindung [Co(Q_y)₂] im Gegensatz zu [Co(Q_a)₂], [Co(Q_z)₂] und auch [Co(Q_{CF₃)₂]^[37e] zeigt an, dass der Spinzustand des [Co(Q_y)₂] anders vorliegt (Abbildung 4.6.1). Dies mag von einer Wechselwirkung des Thioethers mit dem Zentralmetall stammen wie es auch beim [Cu(Q_y)₂]^[33a] der Fall ist, welches ein verdrehtes und nicht quadratisch-planares Molekül darstellt. Bei 110 K wird für [Co(Q_y)₂] ein breiteres rhombisches Signal detektiert, das einen höheren metallischen Charakter des SOMO nahelegt. Die Form des Signals kann durch eine verzerrte oktaedrische Koordination des Cobalts [4+2] erklärt werden. Für [Co(Q_a)₂] zeigt sich bei tiefen Temperaturen ein am ehesten als axial zu beschreibendes Signal, das zu einer quadratisch-planaren Koordination des Cobalts passt. Wie der Spinzustand [(Q_a^{•-})Co^{III}(Q_a²⁻)] bzw. [(Q_a^{•-})Co^{II}(Q_a^{•-})] des Moleküls und somit die antiferromagnetische Kopplung vorliegt kann einzig durch die ESR-Spektroskopie nicht beantwortet werden. Die UV/Vis/NIR-Spektren der drei Verbindungen sind nahezu identisch, was anzeigt, dass derselbe Oxidationszustand in den drei neutralen Verbindungen vorliegt. Valenztautomerie konnte durch temperaturabhängige UV/Vis/NIR-Messungen in Methylenchlorid zwischen 240 K – 320 K ausgeschlossen werden. Die Bande im NIR kann auf einen LLCT (Q^{•-} → Q^{•-}) zurückgeführt werden. Durch Oxidation intensiviert sich die Bande im NIR was auf [(Q⁰)Co^{II}(Q^{•-})]⁺ hindeutet. Im Dikation scheinen die drei Cobaltverbindungen als [Co^{II}(Q⁰)₂]²⁺ vorzuliegen, wie es die intensive Chinonbande ($\pi \rightarrow \pi^*$) anzeigt. [Co(Q_y)₂] zeigt andere Halbstufenpotentiale als [Co(Q_a)₂] und [Co(Q_z)₂], so sind die Oxidationen erschwert,}

die Reduktionen hingegen erleichtert. Diese energetische Erhöhung des HOMO und Absenkung des LUMO kann durch die Schwefelkoordination des [Co(Q_y)₂] erklärt werden. Eine dritte Oxidation, die zu [(Q⁰)Co^{III}(Q⁰)]³⁺ führen muss, ist hingegen erleichtert, die Schwefeldonoren bzw. die oktaedrische Umgebung müssen das Triktion stabilisieren.

Die Monoanionen liegen entweder als [(Q⁻)Co^{II}(Q²⁻)]⁻ oder als [(Q²⁻)Co^I(Q²⁻)]⁻ vor. Welche der beiden Formen vorliegt kann aus den UV/Vis/NIR-Spektren nicht eindeutig geschlossen werden. Jedoch können die Dianionen als [Co(Q²⁻)₂] beschrieben werden.

5. Kapitel

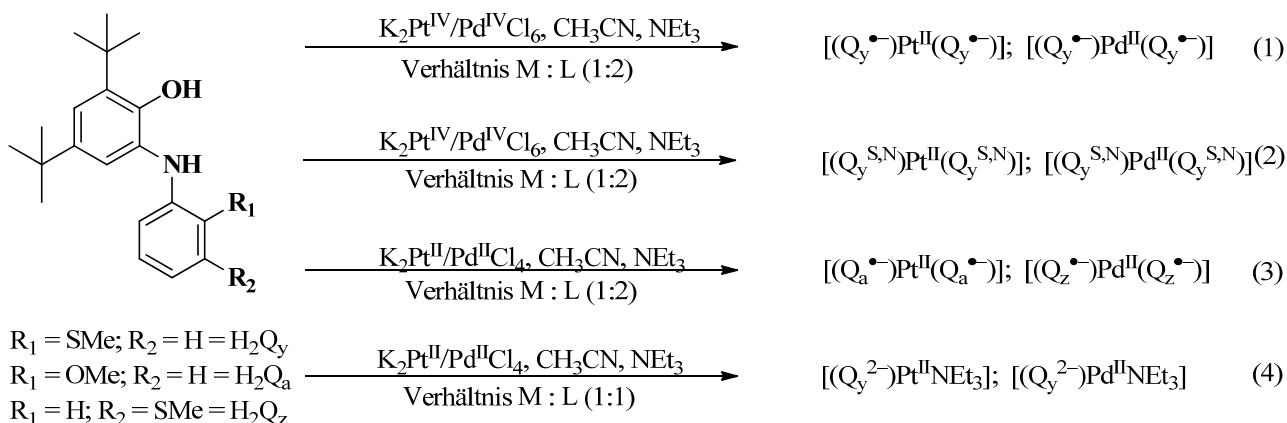
Bis-Chinon-Ligand-Komplexe des Platins und Palladiums mit Q_a, Q_y und Q_z

5.1 Allgemeines

Wieghardt et al.^[37a, 60, 63c, 69] berichteten in einer Serie von Veröffentlichungen über Palladium- und Platinverbindungen mit verschiedenen redoxaktiven Liganden, darunter Amidophenolate sowie Diiminobenzochinonkomplexe oder heteroleptische Verbindungen mit Bipyridin als zweitem Chelatligand. Ihre Untersuchungen beinhalteten neben den neutralen Komplexen die elektrochemisch sowie chemisch erzeugten ionischen Spezies und die Elektronendichteverteilung in diesen Verbindungen. Hier soll nun untersucht werden, inwieweit die „zweite Koordinationssphäre“ einen Einfluss auf die neutralen sowie die ionischen Verbindungen aufweist.

5.2 Synthese und Charakterisierung

Die Reaktionen von H₂Q_y mit Platin(II)- und Palladium(II)chloriden führen nicht zu *N,O*-koordinierten Verbindungen (Schema 5.2.1 (2)). Mit Platin(II)chlorid wurde das *S,N*-koordinierte Produkt [Pt(Q_y^{N,S})₂] erhalten. Mit Palladium(II)chlorid wurde eine, in allen Lösungsmitteln unlösliche, Verbindung erhalten, die nur durch Elementaranalyse identifiziert werden konnte und der Zusammensetzung [Pd(Q_y^{N,S})₂] entsprechen könnte (Schema 5.2.1, (2)).



Schema 5.2.1 Darstellung verschiedener Palladium/Platin-Verbindungen in Abhängigkeit von der Reaktionsführung.

Erst die Reaktion mit Metall(IV)salzen führte durch Komproportionierung zu den gewünschten tiefblauen *N,O*-koordinierten Verbindungen (Schema 5.2.1, (1)). Die Reaktion von H₂Q_a und H₂Q_z mit Palladium(IV)salz ergab hingegen nicht die *N,O*-koordinierten Produkte, diese wurden mit Palladium(II)salzen an Luft erhalten (Schema 5.2.1 (3)). Bei (1:1) Stöchiometrie (Metall(II)salz : Ligand) konnten für H₂Q_y quadratisch-planare Verbindungen der Zusammensetzung [(Q_y²⁻)M^{II}(NEt₃)] erhalten werden (Schema 5.2.1 (4)), wobei ein Ligand tripodal (*N,O,S*) an das Metall gebunden ist.

Die ¹H-NMR-Spektren der diamagnetischen Verbindungen zeigen für die Methylgruppen der *N,O*-koordinierten Komplexe [Pd(Q_a)₂], [Pd(Q_y)₂] und [Pt(Q_y)₂] mehrere Signale. So zeigt [Pd(Q_a)₂] bei δ (ppm) = 3.85 zwei Singulets im Verhältnis 1 : 1 (CD₂Cl₂) (Abbildung 5.2.1). Für die Methylthioethergruppe des [Pt(Q_y)₂] sind in deuteriertem Chloroform vier Signale zu beobachten, die ein in geringem Maße temperaturunabhängiges Verhältnis aufweisen, welches bei 300 K ein Intensitätsverhältnis von 0.6 : 2.1 : 2.4 : 0.9 (Abbildung 5.5.2 (links)) zeigt. In deuteriertem Toluol zeigt [Pt(Q_y)₂] nur zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2.5 : 3.5, die im Verhältnis wiederum temperaturunabhängig sind (Abbildung 5.5.2 (rechts)). Für [Pd(Q_y)₂] können ebenfalls vier Signale, mit dem Verhältnis 1.1 : 2.5 : 1.9 : 0.5 (in CD₂Cl₂ bei 290 K) ausgemacht werden. [Pd(Q_z)₂] hingegen weist nur ein Signal bei δ (ppm) = 2.50 auf.

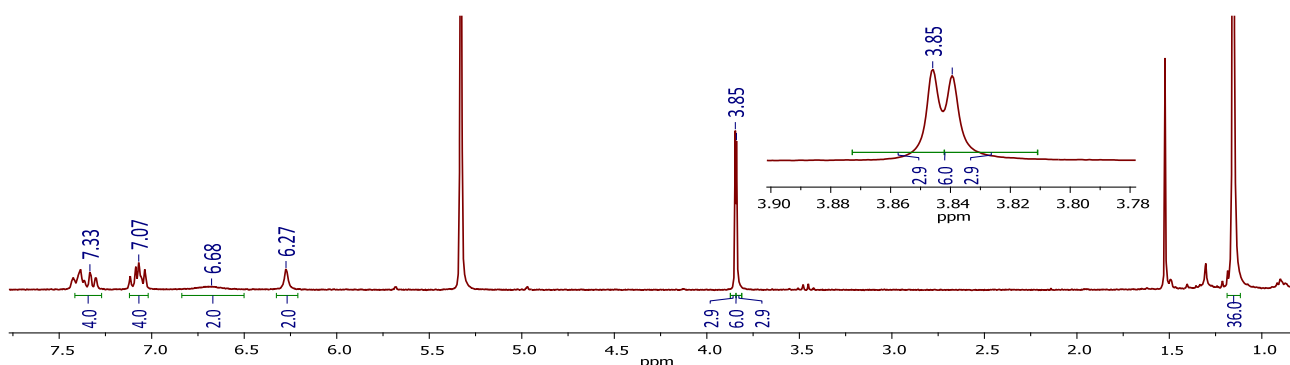


Abb. 5.2.1 ¹H-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ des [Pd(Q_a)₂] mit einem Ausschnitt um 3.85 ppm der Methylethergruppe.

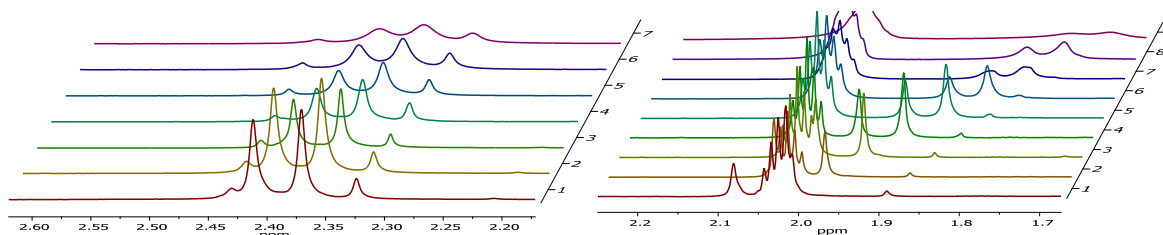


Abb. 5.2.2 Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum bei verschiedenen Temperaturen von [Pt(Q_y)₂] in CDCl₃ von 340 – 270 K (links) und d₇-Toluol von 360 – 240 K (rechts).

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist eine Inversionbarriere der Methylgruppen durch die am Schwefel bzw. Sauerstoff befindlichen Elektronenpaare^[70]. [(Q_y^{N,S})₂Pt^{II}] hingegen zeigt, aufgrund des direkt gebundenen Schwefelatoms, temperaturabhängiges, koaleszentes Verhalten (Abbildung 5.2.3).

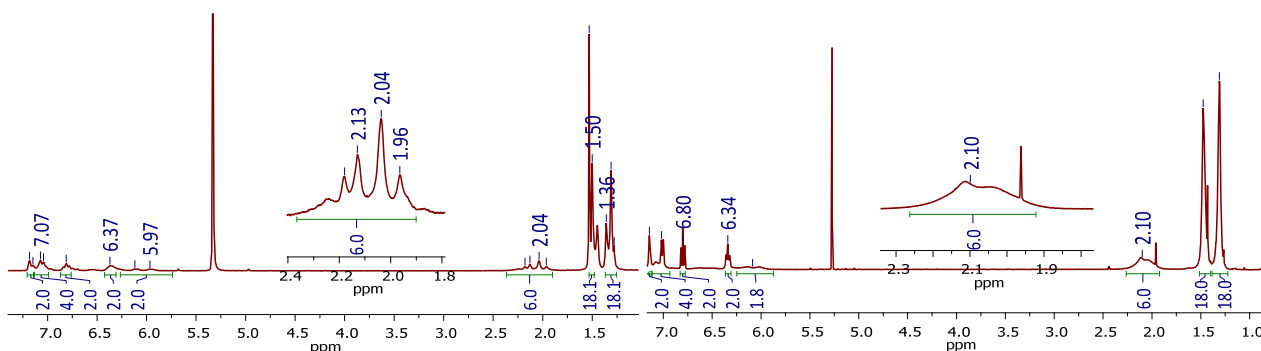


Abb. 5.2.3 ¹H-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ von [Pt(Q_y^{N,S})₂] mit dem Ausschnitt des Signals der Methylethergruppe um 2.10 ppm bei 260 K (links) und 295 K (rechts).

5.3 Molekülstruktur

Molekülstrukturen in guter Qualität wurden von [Pd(Q_y)₂], [Pt(Q_y)₂], [Pt(Q_y^{N,S})₂] und [Pd(Q_a)₂] erhalten (Abbildung 5.3.1 und 5.3.2). Die Verbindungen wurden in monokliner oder triklinen Raumgruppe erhalten (Anhang A). Für [Pd(Q_y)₂] wurden Einkristalle in beiden Raumgruppen gefunden. Die beiden Molekülstrukturen unterscheiden sich durch zwei Moleküle co-kristallisierten Acetonitrils die zusätzlich in der monoklinen Raumgruppe vorhanden sind. Ansonsten sind die Bindungslängen des [Pd(Q_y)₂], im Rahmen der Standardabweichungen, als äquivalent anzusehen (Tabelle 5.3.1). Das [Pt(Q_y)₂] konnte mit $P2_1/n$ Symmetrie verfeinert werden, der R₂-Wert liegt bei 5.48 %, die erhaltenen Standardabweichungen sind trotz allem nicht als gut zu bezeichnen. Die Ursache hierfür könnte in den, als sehr dünne Plättchen erhaltenen Kristallen begründet sein. Dies zeigt sich ebenfalls in den sehr flachen, beinahe zweidimensionalen, Ellipsoiden der Phenylringe.

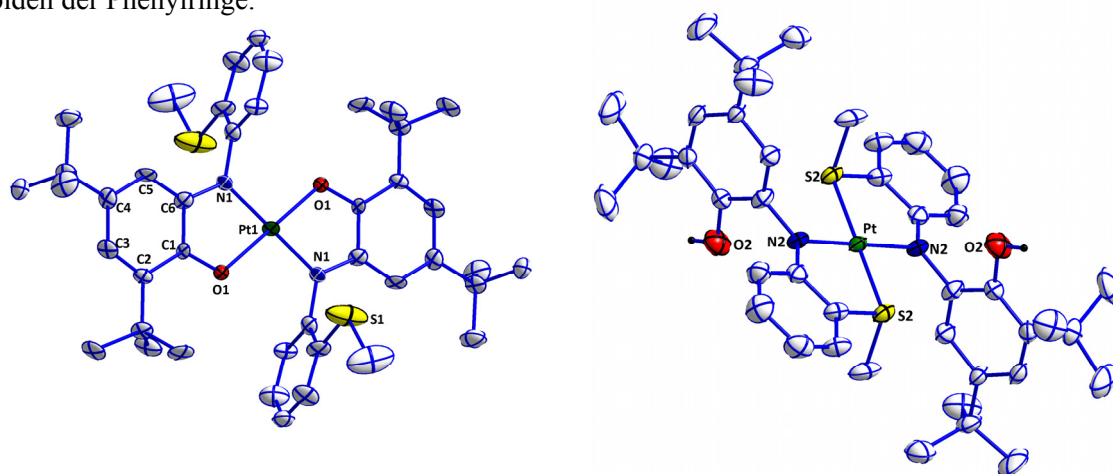


Abb. 5.3.1 Molekülstruktur des [Pt(Q_y)₂] (links) und [Pt(Q_y^{N,S})₂] (rechts) (Gerechnet von I. Hartenbach).

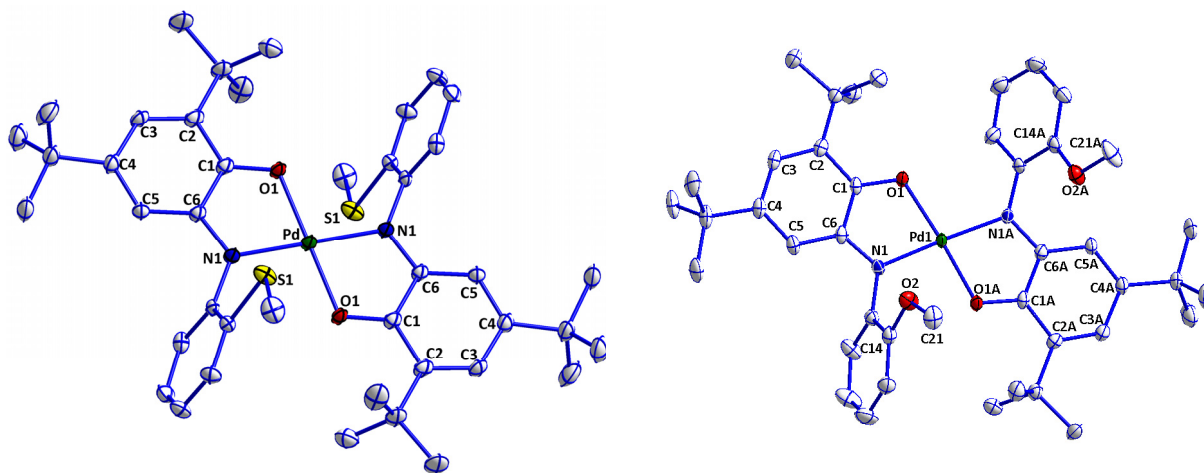


Abb. 5.3.2 Molekülstruktur des [Pd(Q_y)₂] (Gerechnet von S. Strobel) (links) und [Pd(Q_a)₂] (rechts).

[Pd(Q_y)₂] wurde ebenfalls in $P2_1/n$ vorgefunden und ist, mit jeweils zwei Molekülen co-kristallisiertem Acetonitril pro Formeleinheit isostrukturell zu [Pt(Q_y)₂]. Das in einer triklinen Raumgruppe erhaltene [Pd(Q_y)₂] ist in $P\bar{1}$ Symmetrie verfeinert. Alle Verbindungen besitzen ein quadratisch-planar koordiniertes Metallzentrum und *trans*-ständige Methylthioethergruppen. Einzig [Pd(Q_a)₂], das in $P2_1/c$ gelöst werden konnte, weist *cis*-ständige^[37a] Methylethergruppen bezüglich der Molekülebene auf. Die Summe der

Bindungswinkel um das Zentralmetall beträgt für [Pt(Q_y)₂] und [Pd(Q_y)₂] genau 720°, für [Pd(Q_a)₂] bei 718°. Dies zeigt die quadratisch-planare Koordination (Tabelle 5.3.3).

Das *N,S*-gebundene [Pt(Q_y^{N,S})₂] wurde in trikliner Raumgruppe mit $P\bar{1}$ Symmetrie, mit 3 unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, gelöst. Die Bindungslängen und -winkel wurde an anderer Stelle bereits beschrieben^[76]. Die Wasserstoffatome wurden isotrop hinzu gefügt und sind nicht durch Röntgenbeugung ermittelt worden. Durch die ¹H-NMR-Spektroskopie (Kapitel 5.2) konnten die Protonen nicht aufgefunden werden, auch durch IR-Spektroskopie wurde keine breite Bande über 3000 cm⁻¹ beobachtet.

Die Bindungslängenanalyse (Tabelle 5.3.1 und 5.3.2) zeigt bei allen *N,O*-koordinierten Verbindungen eine chinoide Variation mit zwei kurzen und vier längeren Bindungslängen. Die C(1) – O(1)- und C(6) – N(1)-Bindungen liegen zwischen einer Doppel- und einer Einfachbindung. Dies deutet auf die Semichinonatoform der beiden Liganden sowie dem jeweiligen Zentralmetall in zweifach positiver Oxidationsstufe hin. Der Metall-Schwefelabstand liegt für [Pt(Q_y)₂] bei 3.6 Å, bei [Pd(Q_y)₂] bei 3.8 Å. [Pd(Q_a)₂] zeigt zwei unterschiedliche Metall-Sauerstoffabstände mit 3.45 Å und 4.3 Å.

[Pt(Q _y) ₂]	d[Å]	[Pd(Q _y) ₂]	d[Å]	[Pd(Q _y) ₂] $P\bar{1}$	d[Å]
Pt – O1	1.976(7)	Pd – O1	1.975(2)	Pd – O1	1.984(2)
Pt – N1	1.939(5)	Pd – N1	1.969(3)	Pd – N1	1.968(2)
C1 – O1	1.328(8)	C1 – O1	1.313(4)	C1 – O1	1.311(3)
C6 – N1	1.362(9)	C6 – N1	1.353(4)	C6 – N1	1.357(3)
S1 – C14	1.767(9)	S1 – C14	1.774(4)	S1 – C14	1.767(2)
S1 – C21	1.756(9)	S1 – C21	1.769(5)	S1 – C21	1.796(3)
C1 – C2	1.427(9)	C1 – C2	1.426(4)	C1 – C2	1.427(3)
C2 – C3	1.372(9)	C2 – C3	1.376(5)	C2 – C3	1.371(4)
C3 – C4	1.426(9)	C3 – C4	1.429(5)	C3 – C4	1.425(4)
C4 – C5	1.375(9)	C4 – C5	1.371(5)	C4 – C5	1.396(3)
C5 – C6	1.405(9)	C5 – C6	1.410(5)	C5 – C6	1.417(3)
C6 – C1	1.420(9)	C6 – C1	1.434(5)	C6 – C1	1.434(3)

Tab. 5.3.1 Ausgewählte Bindungslängen im Kristall des [Pt(Q_y)₂] und [Pd(Q_y)₂].

[Pd(Q _a) ₂]	d[Å]	[Pd(Q _a) ₂]	d[Å]
Pd – O1	1.995(2)	Pd – O1A	1.964(2)
Pd – N1	1.945(2)	Pd – N1A	1.979(2)
C1 – O1	1.321(3)	C1 – O1A	1.321(3)
C6 – N1	1.339(3)	C6 – N1A	1.339(3)
O2 – C14	1.375(3)	O2A – C14A	1.351(3)
O2 – C21	1.436(3)	O2A – C21A	1.441(3)
C1 – C2	1.421(3)	C1A – C2A	1.426(3)
C2 – C3	1.373(4)	C2A – C3A	1.373(3)
C3 – C4	1.432(4)	C3A – C4A	1.436(4)
C4 – C5	1.371(4)	C4A – C5A	1.370(3)
C5 – C6	1.415(3)	C5A – C6A	1.417(3)
C6 – C1	1.437(4)	C6A – C1A	1.431(4)

Tab. 5.3.2 Ausgewählte Bindungslängen im Kristall des [Pd(Q_a)₂].

[Pt(Q _y) ₂]		[Pd(Q _y) ₂]		[Pd(Q _a) ₂]	
O1 – Pt – N1	80.8(2)	O1 – Pd – N1	81.50(7)	O1 – Pd – N1	81.23(7)
N1 – Pt – O`1	99.2(2)	N1 – Pd – O`1	98.49(7)	N1 – Pd – O1A	101.31(7)
N1 – Pt – N`1	180.0	N1 – Pd – N`1	180.0	N1 – Pd – N1A	177.02(8)
O1 – Pt – O`1	180.0	O1 – Pd – O`1	180.0	O1 – Pd – O1A	176.52(7)

Tab. 5.3.3 Ausgewählte Bindungswinkel(°) im Kristall von [Pt(Q_y)₂] (links), [Pd(Q_a)₂] (Mitte) (als O`1 und N` sind die Symmetrieäquivalent zu O1 und N bezeichnet).

5.4 Elektrochemie

Die Zyklovoltammogramme wurden in Dichlormethan mit Bu₄NPF₆ als unterstützendem Elektrolyten aufgenommen und gegen das Fc⁺⁰-Paar referenziert. Alle Verbindungen zeigen zwei reversible Reduktionen (Abbildung 5.4.2). Die Oxidationen des [Pd(Q_a)₂] und [Pd(Q_z)₂] zeigen ebenfalls zwei reversible Wellen, wobei diese sich in den Potentialen wenig von den bisher veröffentlichten Verbindungen wie [Pd(Q_x)₂]^[37a] und weiteren Derivaten^[37a, 60, 63c] unterscheiden (Tabelle 5.4.1). Die Platin- und Palladiumverbindung mit dem Methylthioether in 2'-Position hingegen weisen ein verändertes Oxidationsverhalten auf (Abbildung 5.4.1). So erscheint die erste Oxidation nicht reversibel, die darauffolgende zweite Oxidation kann wieder als reversibel angesehen werden. Die erste Oxidation verläuft nach einem chemisch reversiblen EC-Mechanismus wie UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Messungen zeigen.

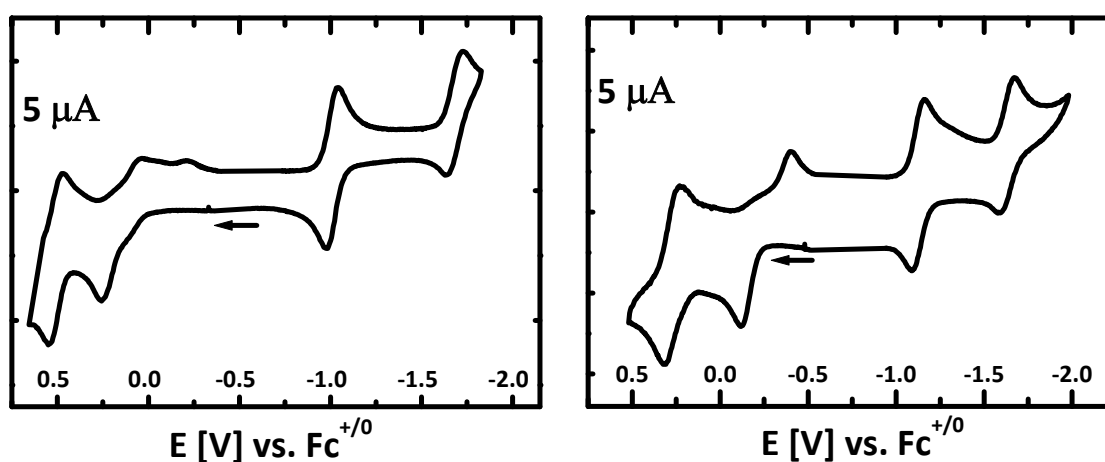


Abb. 5.4.1 Zyklovoltammogramme des [Pt(Q_y)₂] (links) und [Pd(Q_y)₂] (rechts) mit 100 mV/s in CH₂Cl₂ (0,1 M Bu₄NPF₆).

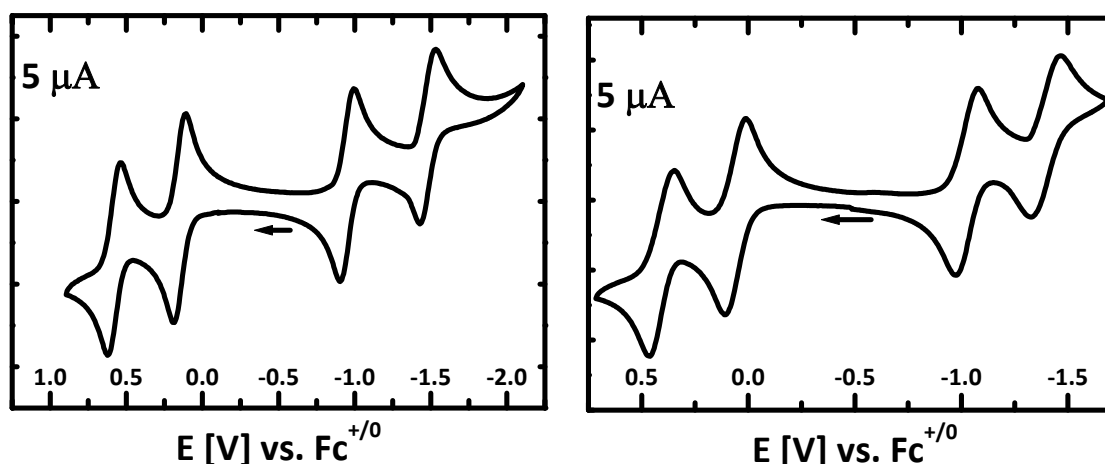


Abb. 5.4.2 Zyklovoltammogramme des [Pd(Q_a)₂] (links) und [Pd(Q_z)₂] (rechts) mit 100 mV/s in CH₂Cl₂ (0,1 M Bu₄NPF₆).

Die Form der ersten Oxidationswelle sowie der Peakpotentialabstand zwischen Oxidation und der dazugehörigen Re-Reduktion ändern sich mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten nicht (Abbildung 5.4.3). Dies deutet darauf hin, dass die Verbindung umlagert (Schema 5.4.2). Aufgrund der Nähe des Methylthioethers ist eine schnelle intramolekulare Umkoordination denkbar, bei der das Schwefelatom des

Thioethers den gebildeten Chinonsauerstoff verdrängt. Somit wären ein Ligand, der nochmals reversibel oxidierbar ist, tripodal, der Ligand in Chinonform nur noch über den Imidostickstoff an das Zentralmetall gebunden. Die erschwerte Rückreaktion ist mit einer Reorganisation des Komplexes verbunden, die sich in Reduktion des nur über den Stickstoff gebundenen „freien“ Chinons zum Semichinonat und Koordination, durch die verstärkte Donorfähigkeit des Sauerstoffatoms unter gleichzeitiger Verdrängung des Methylthioethers aufteilt. Eine weitere Möglichkeit stellt eine, nach der ersten Oxidation fünffache, Koordination an dem Zentralmetall dar, bei dem ein Schwefeldonor mit dem Zentralmetall wechselwirkt (Schema 5.4.2). In Schema 5.4.1 ist ein mögliches Redoxschema angezeigt

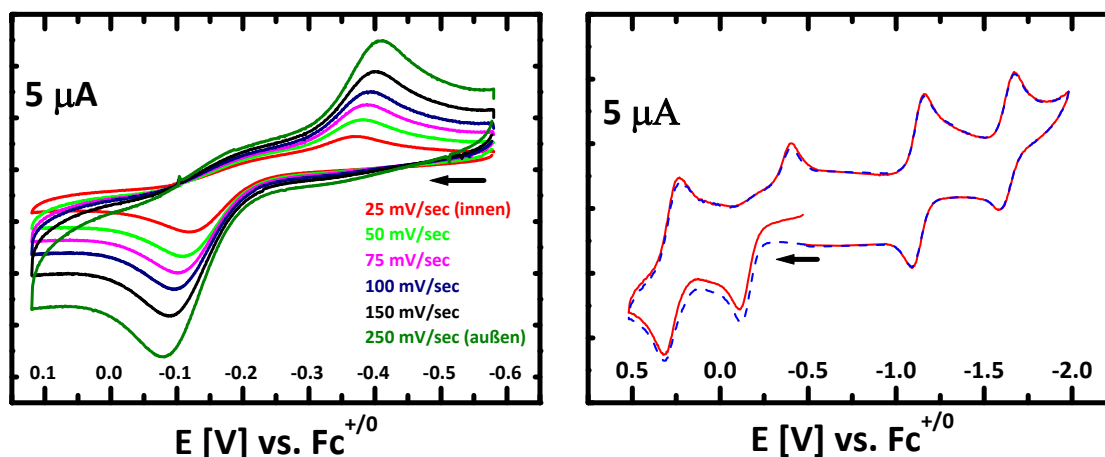
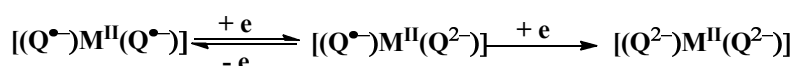
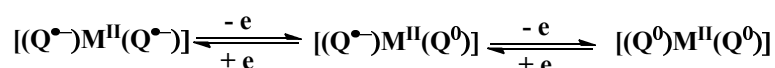


Abb. 5.4.3 Zyklovoltammogramme in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆) des [Pd(Q_y)₂] bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) sowie beide Zyklen (–) erster Zyklus, (–) zweiter Zyklus (rechts).

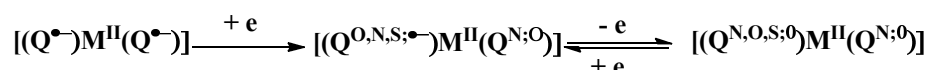
Reduktion: (M^{II} = Pd, Pt; Q = Q_y, Q_a und Q_z)



Oxidation: (M^{II} = Pd; Q = Q_a und Q_z)

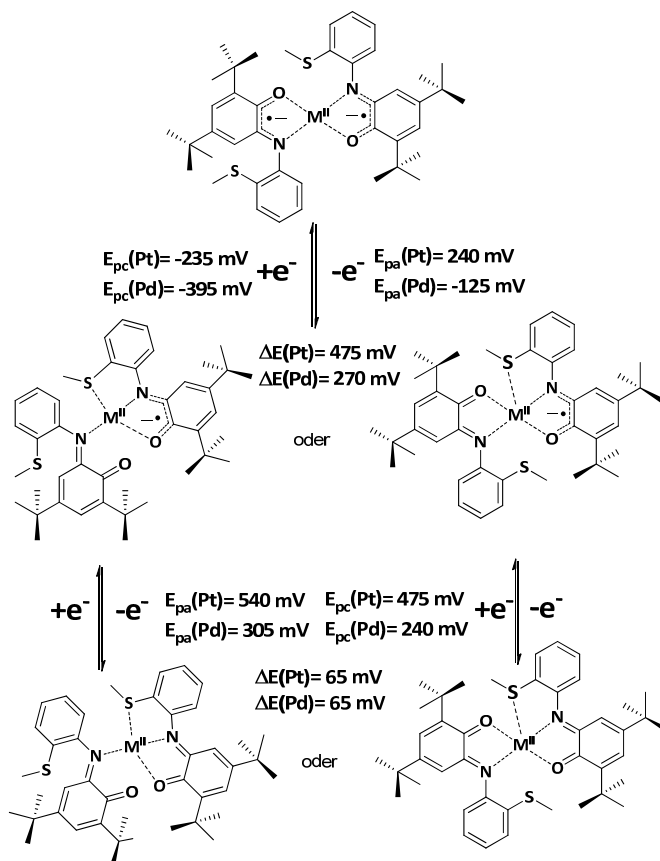


Oxidation: (M^{II} = Pd, Pt; Q = Q_y)



Schema 5.4.1 Redoxschema von [Pd(Q_y)₂], [Pt(Q_y)₂], [Pd(Q_a)₂] und [Pd(Q_z)₂].

Welcher dieser Mechanismen eher wahrscheinlich ist (Schema 5.4.2), wird durch UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie und X-Band-ESR-Spektroskopie, sowie einen Vergleich der erhaltenen Daten mit denen der Verbindungen [Pd(Q_y)NEt₃] und [Pt(Q_y)NEt₃], bei denen der Ligand bereits im neutralen Komplex tripodal gebunden ist, festgestellt. Der Vergleich wird in Kapitel 5.7 diskutiert. Theoretische Betrachtungen durch DFT-Rechnungen könnten zur Klärung dieses Sachverhaltes beitragen.



Schema 5.4.2 Mögliche Mechanismen der ersten und zweiten Elektronenabgabe von [Pd(Q_v)₂] und [Pt(Q_v)₂].

		E _{1/2} [V]	ΔE [mV]
[Pt(Q _v) ₂]	→ [Pt(Q _v) ₂] ⁺	E _{pa} = 0.25	400
[Pt(Q _v) ₂] ⁺	↔ [Pt(Q _v) ₂] ²⁺	0.50	75
[Pt(Q _v) ₂]	↔ [Pt(Q _v) ₂] ⁻	-1.00	70
[Pt(Q _v) ₂] ⁻	↔ [Pt(Q _v) ₂] ²⁻	E _{pc} = -1.70	70
[Pd(Q _v) ₂]	→ [Pd(Q _v) ₂] ⁺	E _{pa} = -0.10	300
[Pd(Q _v) ₂] ⁺	↔ [Pd(Q _v) ₂] ²⁺	0.30	75
[Pd(Q _v) ₂]	↔ [Pd(Q _v) ₂] ⁻	-1.15	75
[Pd(Q _v) ₂] ⁻	↔ [Pd(Q _v) ₂] ²⁻	E _{pc} = -1.60	70
[Pd(Q _a) ₂]	↔ [Pd(Q _a) ₂] ⁺	0.25	65
[Pd(Q _a) ₂] ⁺	↔ [Pd(Q _a) ₂] ²⁺	0.60	65
[Pd(Q _a) ₂]	↔ [Pd(Q _a) ₂] ⁻	-1.15	65
[Pd(Q _a) ₂] ⁻	↔ [Pd(Q _a) ₂] ²⁻	E _{pc} = -1.45	60
[Pd(Q _z) ₂]	↔ [Pd(Q _z) ₂] ⁺	0.05	65
[Pd(Q _z) ₂] ⁺	↔ [Pd(Q _z) ₂] ²⁺	0.40	65
[Pd(Q _z) ₂]	↔ [Pd(Q _z) ₂] ⁻	-1.05	65
[Pd(Q _z) ₂] ⁻	↔ [Pd(Q _z) ₂] ²⁻	E _{pc} = -1.40	60

Tab. 5.4.1 Halbstufenpotentiale der verschiedenen Palladium- und Platinverbindungen und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinarbeits Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc⁺⁰.

5.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis/NIR-Spektren^[24] aller vier Verbindungen werden dominiert von einem intensiven LLCT bei 830 nm ($\epsilon = 25000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für die Platinverbindung (Abbildung 5.5.1, links) und 880 nm (ca. $\epsilon = 15000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für die Palladiumverbindungen (Abbildung 5.5.1, rechts und 5.5.2). Die erste Reduktion verläuft bei allen Verbindungen analog, der intensive LLCT verschwindet vollständig dafür kann bei 1150 nm ($\epsilon = 10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für die Platinverbindung und 1600 nm ($\epsilon = 12000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} - 7500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ein LLIVCT ($Q^{2-} \rightarrow Q^{\cdot-}$) festgestellt werden, der im Verlauf der zweiten Reduktion (nicht abgebildet) wieder vollständig verschwindet^[24].

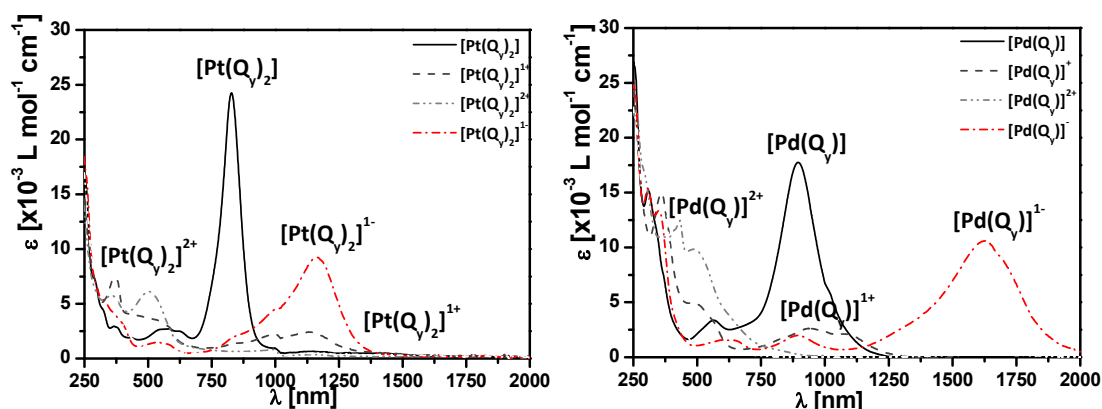


Abb. 5.5.1 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$ (Gemessen von J. Fiedler) (links) und $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$ (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6).

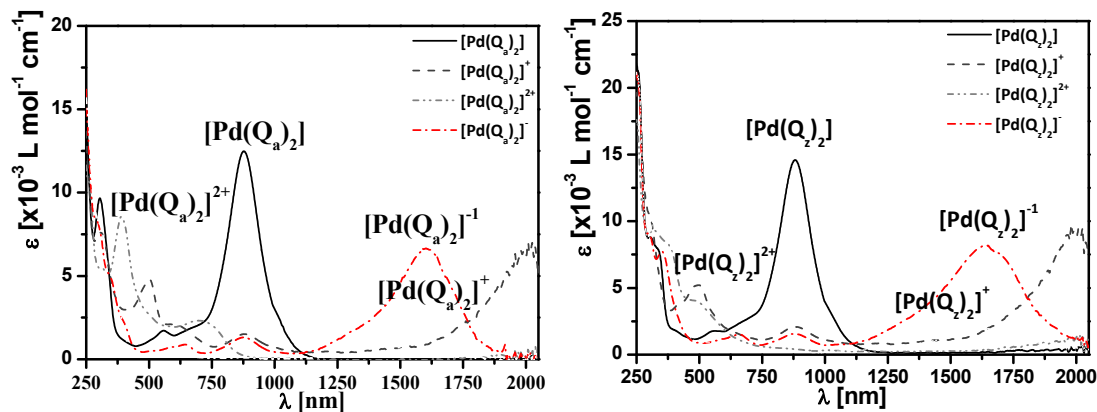


Abb. 5.5.2 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von $[\text{Pd}(\text{Q}_a)_2]$ (links) und $[\text{Pd}(\text{Q}_z)_2]$ (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6).

Für $[\text{Pd}(\text{Q}_a)_2]$ und $[\text{Pd}(\text{Q}_z)_2]$ erscheint während der ersten Oxidation die erwartete LLIVCT-Bande bei 2000 nm ($\epsilon(\text{Q}_a) = 6500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon(\text{Q}_z) = 10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ($Q^{\cdot-} \rightarrow Q^0$) und eine intensive Bande bei 500 nm ($\epsilon = 5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) die als Chinonbande ($\pi \rightarrow \pi^*$) identifiziert werden kann^[24]. $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]^+$ und $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]^+$ hingegen weisen ein spektroskopisch anderes Verhalten auf. Der LLCT verschwindet vollständig, dafür tritt eine asymmetrische Bande auf, die ihr Maximum bei ca. 1100 nm ($\epsilon = 2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) hat. Zusätzlich sind intensive Banden bei 360 nm zu beobachten. Dieses Verhalten ist dem chemischen Schritt,

der im Anschluss an den elektrochemischen erfolgt geschuldet und spricht für die Umlagerung/Umkoordination/zusätzliche Koordination innerhalb des Systems.

n	λ_{\max} [nm] (x 10 ⁻³ ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
[Pt(Q _v) ₂] ²⁺	365(6), 380sh(5), 505(4.5),
[Pt(Q _v) ₂] ⁺	290sh(5), 360(6), 380(5), 440sh(3), 540(2), 835sh(1), 1000(2), 1130(2)
[Pt(Q _v) ₂]	290(5), 320sh(3.5), 350sh(1), 440sh(1), 540sh(2), 580(2), 625(2), 830(23)
[Pt(Q _v) ₂] ⁻	330sh(4), 360sh(3.5), 400sh(2.5), 540sh(1.5), 590sh(1), 833sh(1.5), 1000(3.5), 1150(10)
[Pt(Q _v) ₂] ²⁻	310(6), 350(7)
[Pd(Q _v) ₂] ²⁺	290sh(315), 365sh(15), 430(12), 490(10), 640(3.5),
[Pd(Q _v) ₂] ⁺	360(15), 500(5), 810sh(1.5), 940(2.5), 1090(2)
[Pd(Q _v) ₂]	310(17), 340sh(13), 415(2.5), 565(3), 670sh(2.5), 880(17.5)
[Pd(Q _v) ₂] ⁻	310(17), 350(15), 590(1.5), 650(1.5), 890(2), 1290sh(3), 1600(12), 1715sh(9)
[Pd(Q _v) ₂] ²⁻	310(17), 360(20), 610(1)
[Pd(Q _a) ₂] ²⁺	310(5), 390(8.5), 500(2.5), 580(2), 710(2)
[Pd(Q _a) ₂] ⁺	310(5.5), 390(8.5), 500(5.0), 600sh(2.0), 875(1.5), 2000(6.5)
[Pd(Q _a) ₂]	305(2.5), 505(1), 550(1.5), 650(1.5), 880(12.5)
[Pd(Q _a) ₂] ⁻	295(11), 355(6), 405(3), 505(1), 580(1), 640(1), 870(2), 1600(9)
[Pd(Q _a) ₂] ²⁻	310(10), 350sh(15.6), 575sh(0.5), 630(0.5), 1600(1.5)
[Pd(Q _z) ₂] ²⁺	300(10.5), 380sh(10), 500sh(4)
[Pd(Q _z) ₂] ⁺	305sh(11), 415(4), 500(5.5), 590(4), 880(2), 2000(10)
[Pd(Q _z) ₂]	300sh(9.5), 350sh(7.5), 410sh(2), 550(2), 700sh(3.5), 880(14.5)
[Pd(Q _z) ₂] ⁻	300sh(25), 350(22), 590sh(4), 660(5), 880(4), 1600(7.5)
[Pd(Q _z) ₂] ²⁻	320(28), 360(28), 580(3), 650(2), 1650(2)
[Pt(Q _v) ₂ ^{N,S}] ²⁺	310(36), 420(28), 475(28), 590(25), 730(17), 840sh(13)
[Pt(Q _v) ₂ ^{N,S}] ⁺	305(40), 365sh(24), 500(6), 810(4), 1000sh(10), 1170sh(31), 1380(45)
[Pt(Q _v) ₂ ^{N,S}]	310sh(30), 400(12), 475(3), 959(1)
[Pd(Q _v)NEt ₃] ²⁺	350(16), 420sh(11), 610(8)
[Pd(Q _v)NEt ₃] ⁺	350(12.6), 390sh(17), 500(4), 540(5), 570(7), 820(3), 950(4), 1100(3.5)
[Pd(Q _v)NEt ₃]	350(16), 410sh(5), 570(1)
[Pt(Q _v)NEt ₃] ²⁺	330(3.5), 450(418), 640(7),
[Pt(Q _v)NEt ₃] ⁺	370(22), 460sh(5), 500(6), 540(8), 590(10), 1000(4) 1150(3.5)
[Pt(Q _v)NEt ₃]	300(19), 330(35),

Tab. 5.5.1 Absorptionswellenlängen von Bis(semichinonat)palladium/platin(II)-Verbindungen und den elektrochemisch erzeugten ionischen Spezies [M(Q)₂]ⁿ (n = 0, ±1, ±2). Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle.

5.6 ESR-Spektroskopie

Die X-Band-ESR-Spektroskopie der Verbindungen konnte an den *in situ* generierten kationischen und anionischen Spezies durchgeführt werden, alle Ionen weisen einen S = ½ Grundzustand auf. Dabei zeigt das Spektrum der reduzierten Form (110 K) bei allen Verbindungen ein anisotropes Signal, das im Einklang mit der Literatur^[24] dahingehend erklärt werden kann, dass das SOMO des Moleküls einen beachtlichen Metallanteil besitzt (Abbildung 5.6.1, Abbildung 5.6.3, links und Abbildung 5.6.4, links). Für [Pt(Q_v)₂]⁻ wird ein rhombisches Signal (g₁ = 1.921, g₂ = 2.022 und g₃ = 2.089, A(¹⁹⁵Pt) = 10 mT) erhalten. Für die Palladiumverbindungen werden ebenfalls rhombische Signale ([Pd(Q_v)₂]⁻ : g₁ = 1.976, g₂ = 2.018 und g₃ = 2.068, a(¹⁴N) = 1 mT; [Pd(Q_a)₂]⁻ : g₁ = 1.965, g₂ = 2.060 und g₃ = 2.011 und [Pd(Q_z)₂]⁻ : g₁ = 1.978, g₂ = 2.013 und g₃ = 2.056) erhalten.

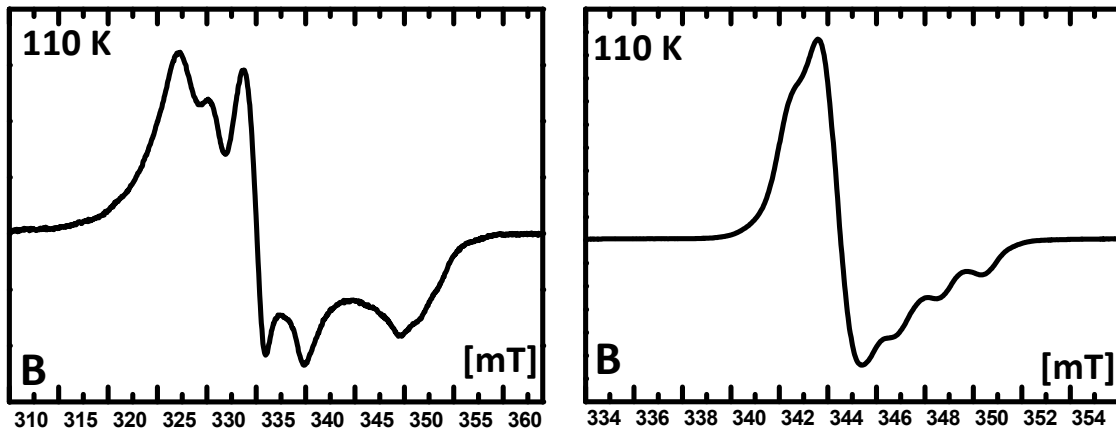


Abb. 5.6.1 X-Band-ESR-Spektroskopie der in situ generierten Monoanionen von [Pt(Q_y)₂]⁻ (links) [Pd(Q_y)₂]⁻ (rechts) bei 110 K in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆).

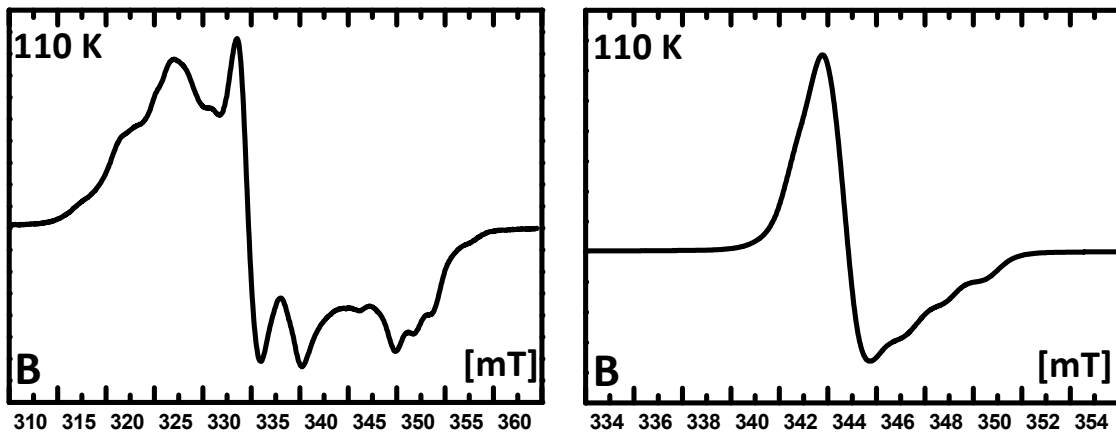


Abb. 5.6.2 X-Band-ESR-Spektroskopie der in situ generierten Monokationen von [Pt(Q_y)₂]⁺ (links) [Pd(Q_y)₂]⁺ (rechts) bei 110 K in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆).

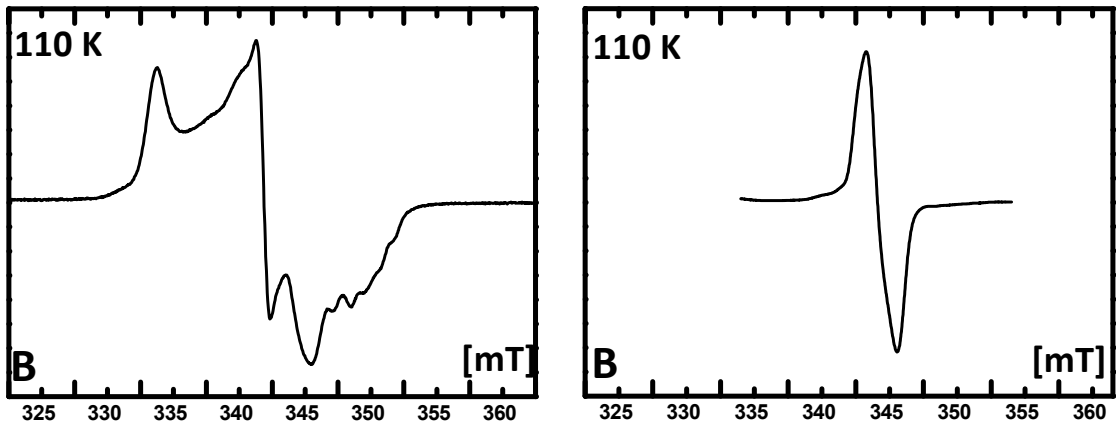


Abb. 5.6.3 X-Band-ESR-Spektroskopie des [Pd(Q_a)₂]⁻ des durch in situ Elektrolyse dargestellten Monoanions bei 110 K (links) und des Monokations bei 110 K (rechts) in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆).

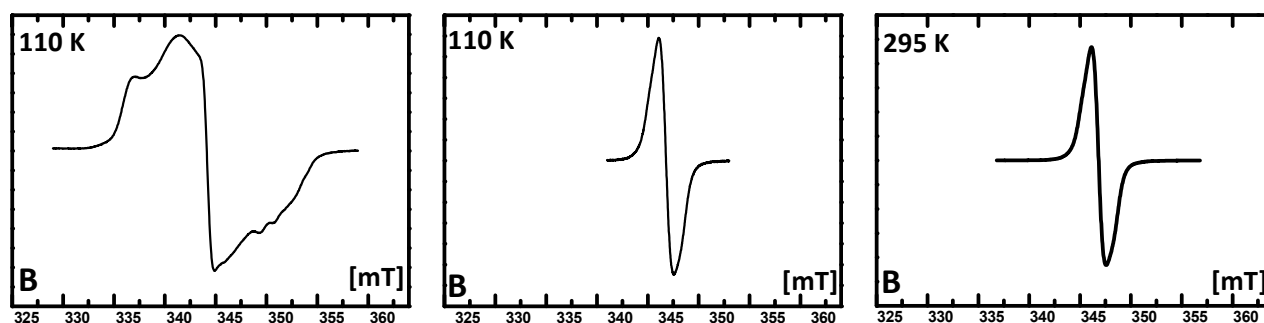


Abb. 5.6.4 X-Band-ESR-Spektroskopie des durch in situ Elektrolyse dargestellten Monoanions $[Pd(Q_v)_2]^-$ bei 110 K (links) und des Monokations bei 110 K (Mitte) und 295 K (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6).

Die Oxidation unterscheidet sich wieder. $[Pd(Q_z)_2]^+$ (Abbildung 5.6.4, Mitte) weist ein auf dem Liganden zentrierten Spin ($g = 1.997$) auf. Das HOMO scheint keinerlei Metallanteil zu besitzen. Dies steht im Einklang mit der Literatur^[24]. $[Pd(Q_a)_2]^+$ (Abbildung 5.6.3, rechts) zeigt bei 110 K eine sehr kleine Anisotropie ($g_1 = 1.980$, $g_2 = 1.997$ und $g_3 = 2.005$). Jedoch weisen $[Pd(Q_v)_2]^+$ ($g_1 = 1.976$, $g_2 = 2.008$ und $g_3 = 2.019$, $a_3(^{14}N) = 2.5$ mT) (Abbildung 5.6.2, rechts) und $[Pt(Q_v)_2]^+$ ($g_1 = 1.918$, $g_2 = 2.026$ und $g_3 = 2.109$, $a_3(^{14}N) = 1.5$ mT) (Abbildung 5.6.2, links) ein, auch von der Literatur^[24], abweichendes Signal auf. Die Spektren besitzen eine große Anisotropie und sind somit sehr untypisch für die *N,O*-koordinierte kationischen Palladium- und Platinverbindungen. Dies deutet auf einen hohen Metallanteil des SOMO hin (Pt^{III}/Pd^{III}). Die *g*-Werte sind in Tabelle 5.6.1 zusammengefasst.

	295 K	110 K				
	$g^=$	$g_x^=$	$g_y^=$	$g_z^=$	$\Delta g^=$	$g_{av}^=$
$[Pt(Q_v)_2]^-$	2.011	1.921	2.022	2.089	0.168	2.010
$[Pt(Q_v)_2]^+$	2.012	1.918	2.026	2.109	0.191	2.017
$[Pd(Q_v)_2]^-$	2.011	1.976	2.018	2.068	0.041	2.021
$[Pd(Q_v)_2]^+$	2.005	1.976	2.008	2.019	0.044	2.001
$[Pd(Q_a)_2]^-$	2.013	1.965	2.060	2.011	0.094	2.012
$[Pd(Q_a)_2]^+$	1.997	1.980	1.997	2.005	0.025	1.994
$[Pd(Q_z)_2]^-$	2.013	1.978	2.013	2.056	0.078	2.016
$[Pd(Q_z)_2]^+$	1.998	1.997	1.997	1.997	0	1.997
$[Pt(Q_v)NEt_3]^+$	2.003	1.980	2.007	2.018	0.038	2.002
$[Pt(Q_v)NEt_3]^+$	2.010	1.928	2.018	2.072	0.144	1.982

Tab.5.6.1 *g*-Werte, Aufgenommen in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 , Platinelektrode.

5.7 Der Vergleich von [Pd(Q_y)₂] und [Pt(Q_y)₂] zu [Pt(Q_y)NEt₃] und [Pd(Q_y)NEt₃]

[Pd(Q_y)NEt₃] und [Pt(Q_y)NEt₃] mit *N,O,S*-Koordination wird durch Synthese im Verhältnis 1 : 1 (Metall : Ligand) mit einem Überschuss Triethylamin erhalten. Die Strukturdaten sowie die elektrochemischen Daten wurden bereits an anderer Stelle beschrieben^[76].

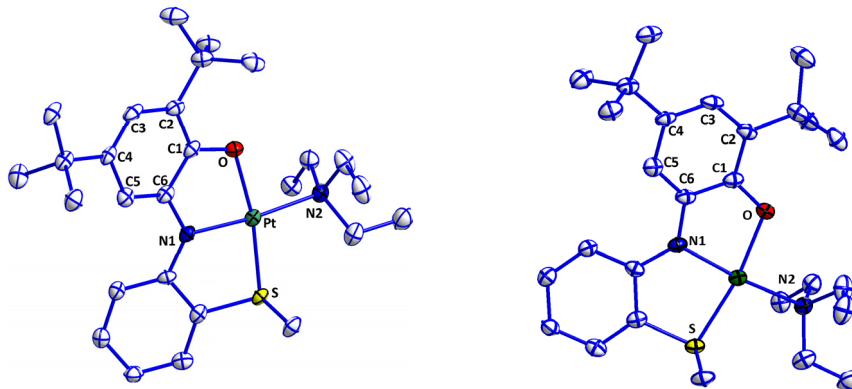


Abb. 5.7.1 Molekülstrukturen von [Pt(Q_y)NEt₃] (links) (Gerechnet von F. Lissner) und [Pd(Q_y)NEt₃] (rechts) (Gerechnet von F. Lissner).

Beide Produkte konnten als neutrale Komplexe mit Ligand in Catecholatform isoliert werden. Die Verbindungen sind in Lösung äußerst oxidationsempfindlich und werden unter anderem von molekularem Sauerstoff oder Silber(I)salzen sehr leicht oxidiert. In beiden Fällen ist das Zentralmetall quadratisch-planar koordiniert. Die Zyklovoltammogramme zeigen je zwei Oxidationen. Die Palladiumverbindung weist zwei reversible Elektronentransferschritte bei $E_{1/2} = 0.4$ V und $E_{1/2} = -0.4$ V auf, die erste Oxidation der Platinverbindung bei $E_{1/2} = -0.05$ V ist reversibel, die zweite Oxidation hingegen nur bei Vorschubgeschwindigkeiten über 450 mV/s ($E_{pa} = 0.6$ V).

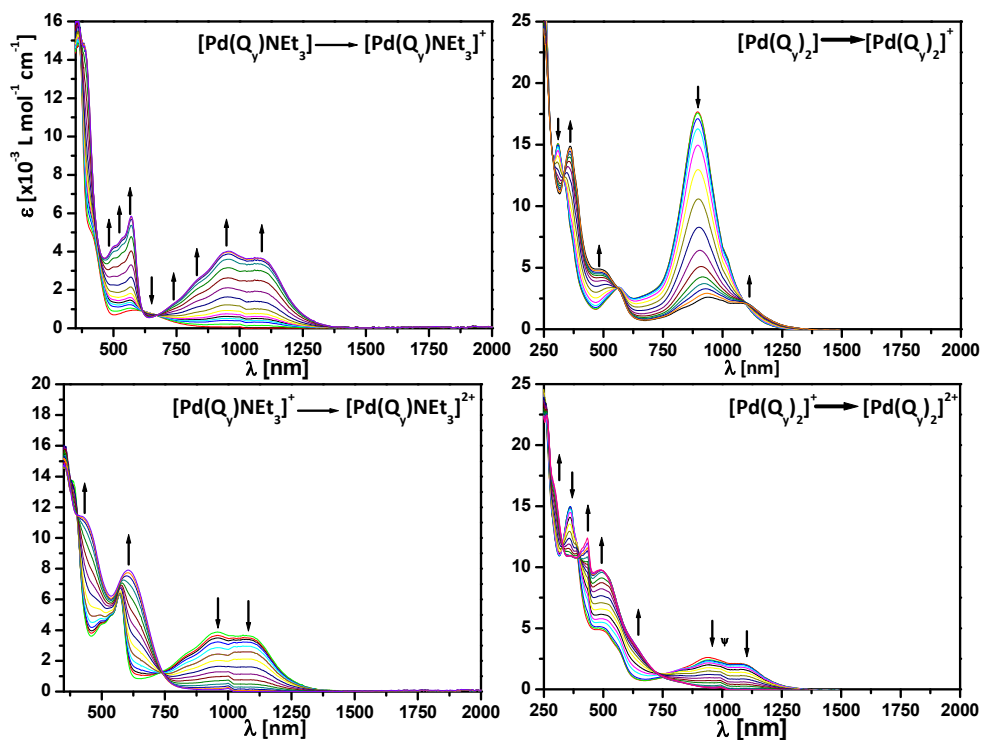


Abb. 5.7.2 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von [Pd(Q_y)NEt₃] (erste Oxidation oben links; zweite Oxidation unten links) und [Pd(Q_y)₂] (erste Oxidation oben rechts; zweite Oxidation unten rechts) in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆).

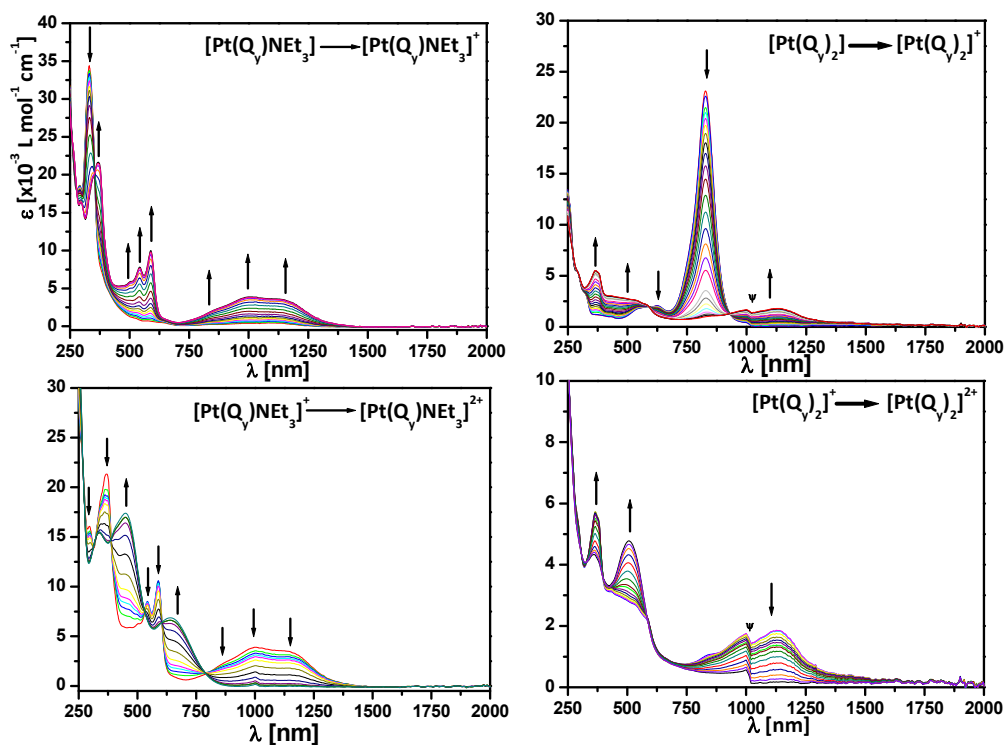


Abb. 5.7.3 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie $[Pt(Q_y)NEt_3]$ (erste Oxidation oben links; zweite Oxidation unten links) und $[Pt(Q_y)_2]$ (erste Oxidation oben rechts; zweite Oxidation unten rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) (Gemessen von J. Fiedler).

Die UV/Vis/NIR-Spektren zeigen vor allem im Bereich um 1000 nm eine starke Ähnlichkeit (Abbildung 5.7.2 und 5.7.3). Wie Messungen von $[Pd(Q_y)NEt_3]^+$ in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt haben sind diese Banden nicht solvatochrom und somit können diese Absorptionen als LMCTs aufgefasst werden. Dies könnte durch ähnliche Koordinationsverhältnisse zustande kommen. Die X-Band-ESR-Spektroskopie zeigt eine Similarität in Breite (Metallanteil am SOMO) und g-Tensor ($[Pt(Q_y)NEt_3]^+$: $g_1 = 1.980$, $g_2 = 2.007$ und $g_3 = 2.018$; $[Pd(Q_y)NEt_3]^+$: $g_1 = 1.928$, $g_2 = 2.018$ und $g_3 = 2.072$) zwischen den monokationischen Verbindungen (Abbildung 5.7.4, Tabelle 5.6.1). Das $[Pd(Q_a)_2]^+$ zeigt eine geringe Anisotropie, das UV/Vis/NIR-spektroskopische Verhalten jedoch ist dem des $[Pd(Q_z)_2]^+$ ähnlich (LLIVCT bei 1950 nm). Dies könnte ein Indiz für das Vorliegen einer sehr schwachen Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit dem Palladium sein und würde für fünffach koordiniertes Palladium sprechen.

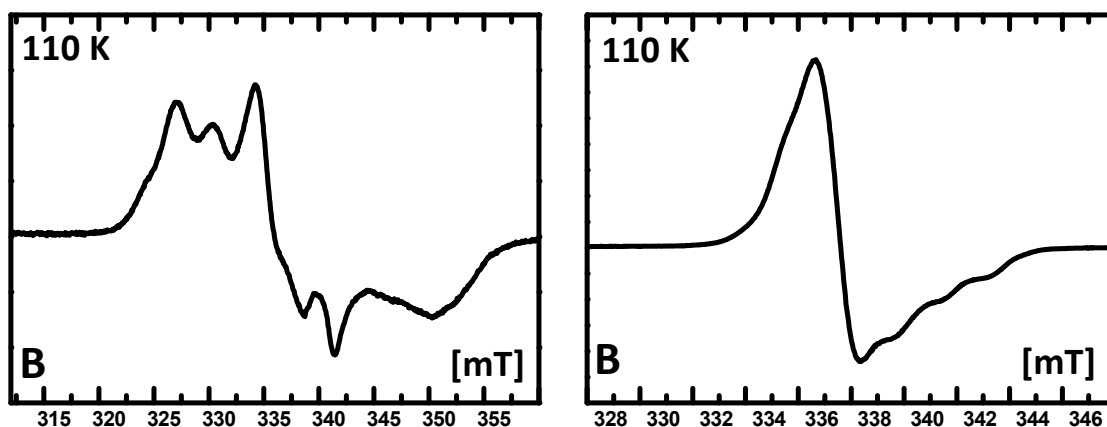


Abb. 5.7.4 X-Band-ESR-Spektroskopie der *in situ* generierten Monokationen von $[Pt(Q_y)NEt_3]^+$ (links) $[Pd(Q_y)NEt_3]^+$ (rechts) bei 110 K in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) (Gemessen von B. Sarkar).

5.8 Fluoreszenzspektroskopie

Das Fluoreszenzspektrum von [Pt(Q_y)₂] zeigt, bei einer Anregungswellenlänge von 310 nm eine Fluoreszenzbande mit $\lambda_{\text{max}} = 700$ nm, was einem großen Stokes-Shift (11060 cm^{-1}) entspricht (Abbildung 5.8.1). Ohne Bestimmung der Lebensdauer, ist es nicht möglich zwischen einem Singulett-Singulett- und einem verbotenen Triplet-Singulett-Übergang zu unterscheiden. Aus dem Stokes-Shift kann geschlossen werden, dass nach der Emission ein „Rückfall“ des angeregten Elektrons in einen relativ hohen Schwingungszustand des Grundzustands erfolgt.

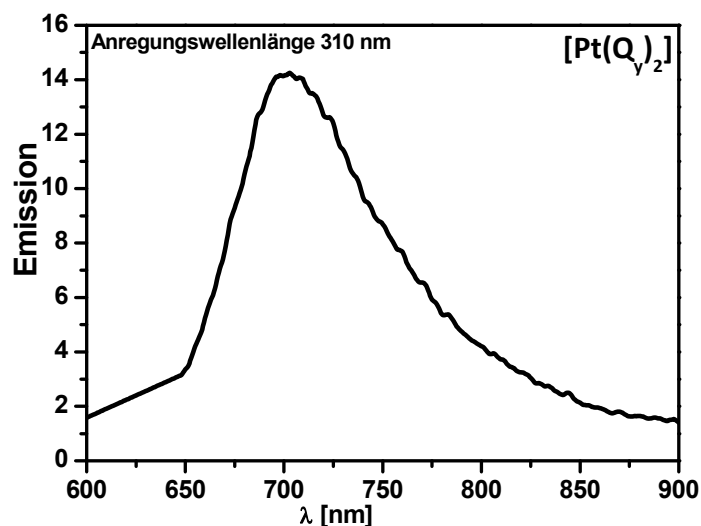


Abb. 5.8.1 Fluoreszenzmessung von [Pt(Q_y)₂] in CH₂Cl₂ mit einer Anregungswellenlänge von 310 nm.

5.9 Reaktivität und Nebenprodukte

Weiterhin erwähnenswert ist die sehr hohe Empfindlichkeit aller Palladiumverbindungen gegen Säuren, so führt die Umsetzung von [Pd(Q_y)₂] mit 1 M Salzsäure in Dichlormethan zur Spaltung des Liganden. Reaktion von Palladium(II)salzen und H₂Q_y in Acetonitril ohne Base führten zu einer Verbindung bei der das Palladium ausschließlich über den Thioether an zwei Liganden und zusätzlich zwei Chloride gebunden ist. Diese Verbindung kann, gelöst in Dichlormethan, mit Triethylamin umgesetzt werden. Bei rascher Zugabe eines Überschusses an Triethylamin erhält man [Pd^{II}(Q_y²⁻)NEt₃], bei tropfenweisem Zusatz einer 0.1 M Triethylaminlösung [Pd^{II}(Q_y⁻)NEt₃] (Abbildung 5.9.1). Dies kann durch *in situ* UV/Vis-Messungen verfolgt werden (Schema 5.9.1).

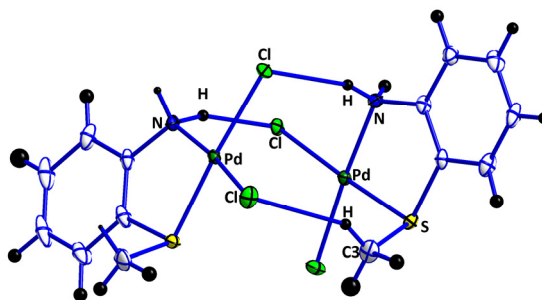
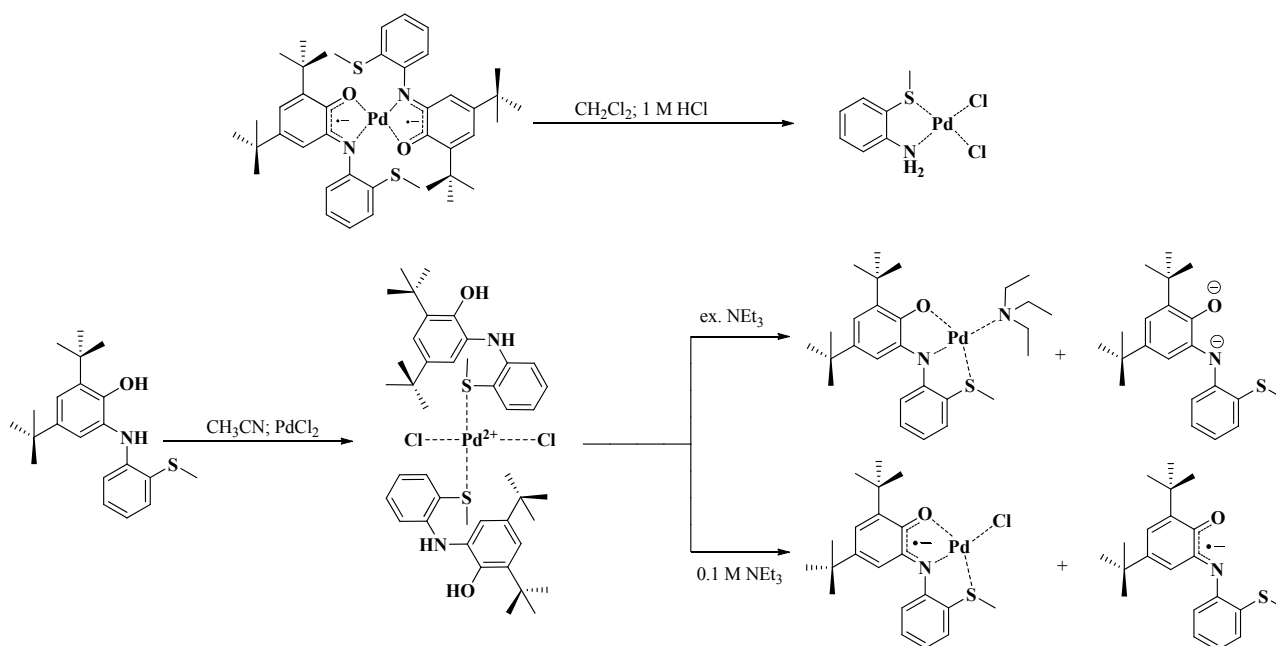


Abb. 5.9.1 Molekülstruktur des [Pd(TMDA)Cl₂] (Gerechnet von S. Strobel).



Schema 5.9.1 Zersetzung von $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$ mit Salzsäure (oben), Bildung von $[\text{Pd}(\text{Q}_y^S)_2\text{Cl}_2]$ und Umsetzung mit Triethylamin (unten) in CH_2Cl_2 .

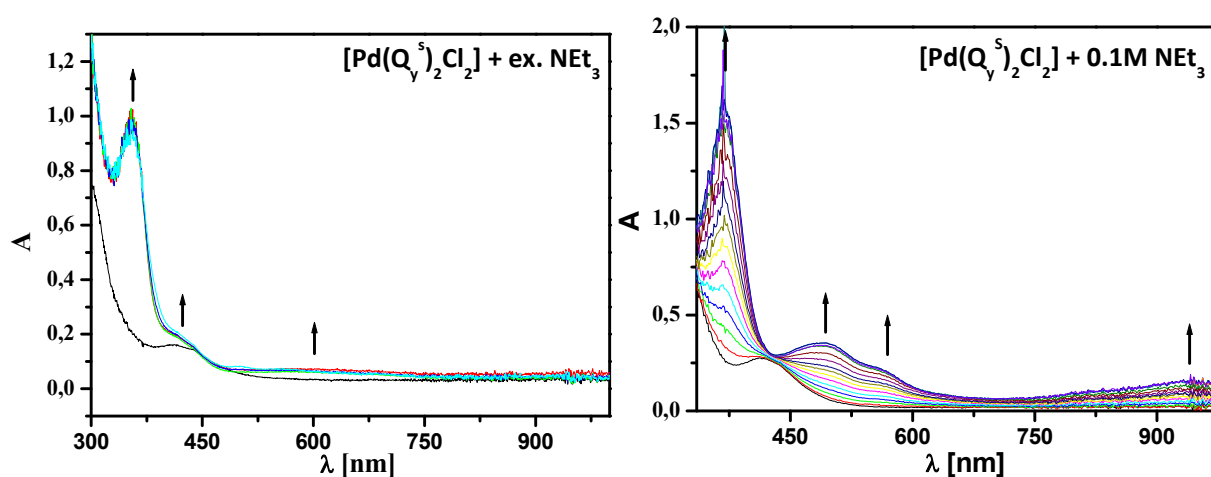


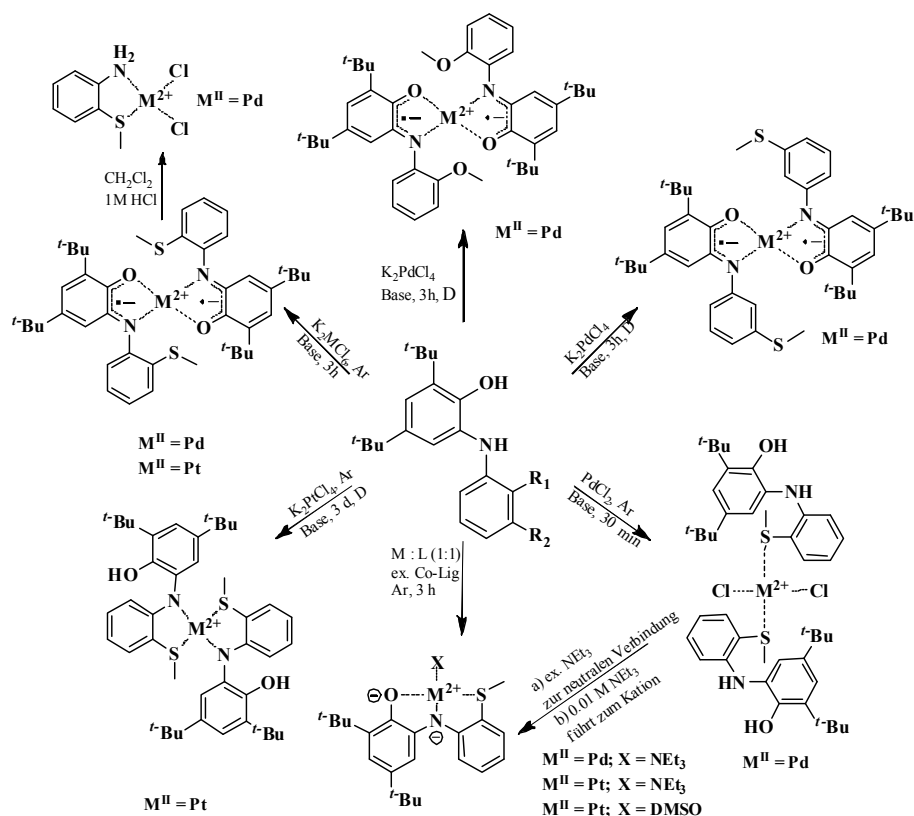
Abb. 5.9.2 In situ UV/Vis-Messungen der Reaktion von $[\text{Pd}(\text{Q}_y^S)_2\text{Cl}_2]$ mit einem Überschuss NEt_3 (links) und 0.1 M NEt_3 (rechts).

$[\text{Pd}(\text{Q}_y^{2-})\text{NEt}_3]$ zeigt im UV/Vis-Spektrum Banden bei 350 nm, 410(sh) nm und 570 nm, wie sie das obige Spektrum (Abbildung 5.9.2 links) aufweist. Der freie Ligand in Catecholatform Q^{2-} besitzt über 300 nm keine Übergänge. Das $[\text{Pd}(\text{Q}_y^{\cdot-})\text{NEt}_3]^+$ zeigt mehr Übergänge, diese liegen bei 350 nm, 390(sh) nm, 500 nm, 540 nm, 570 nm, 820 nm, 950 nm und 1100 nm, wobei das $\text{Q}^{\cdot-}$ ebenfalls im Bereich von 500 – 600 nm absorbiert wie die Umsetzung des deprotonierten Liganden mit Silberhexafluorophosphat zeigt. Als charakteristisch können hier die Absorptionen bei 350 nm und $> 800 \text{ nm}$ angesehen werden.

5.10 Zusammenfassung

Schema 5.10.1 zeigt das Reaktionsverhalten von Palladium- bzw. Platinsalzen mit den in 2'- bzw. 3'-Position heteroatomsubstituierten chinoiden Liganden. Die Darstellung der beiden N,O -koordinierten Verbindungen $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$ und $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$ muss aus Metall(IV)salzen erfolgen, da ansonsten das

thermodynamische Produkt mit *N,S*-Koordination entsteht. Die *N,O*-koordinierten neutralen Verbindungen weisen dasselbe UV/Vis/NIR-spektroskopische Verhalten auf wie die bekannten Verbindungen^[24] [Pt(Q_x)₂] und [Pd(Q_x)₂]. Die Reduktionen zu den mono- bzw. dianionischen Spezies [M^{II}(Q₂)]⁻²⁻ verläuft analog, wie UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie und ESR-Spektroskopie zeigen. Für die Oxidation ergibt sich für [Pt(Q_y)₂] und [Pd(Q_y)₂] ein anderes Bild. Durch die Zyklovoltammetrie zeigt sich für [Pt(Q_y)₂] und [Pd(Q_y)₂] eine elektrochemisch irreversible erste Oxidation zum Monokation. Die anschließende zweite Oxidation, die zum Dikation führt, ist wieder als reversibel zu betrachten. Die Re-Reduktion der ersten Oxidation erfolgt bei deutlich negativerem Potential ($\Delta E(\text{Pt}(\text{Q}_y)_2) = 400 \text{ mV}$; $\Delta E(\text{Pd}(\text{Q}_y)_2) = 300 \text{ mV}$) und ist nicht von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig.



Schema 5.10.1 Überblick des unterschiedlichen Reaktionsverhalten von Palladium- und Platinsalzen mit den heteroatoms substituierten chinoiden Liganden ($R_1 = \text{SMe}$; $R_2 = \text{H}$: H_2Q_y ; $R_1 = \text{OMe}$; $R_2 = \text{H}$: H_2Q_a ; $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{SMe}$: H_2Q_z).

Wie durch UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchungen gezeigt wird, führt die Re-Reduktion des Monokations zur Ausgangsverbindung zurück. Kristallisationsversuche der Monokationen schlugen leider fehl. Auffällig ist die Ähnlichkeit der UV/Vis/NIR-Spektren des $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]^+$ und $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]^+$ mit den Verbindungen $[\text{Pd}(\text{Q}_y)\text{NEt}_3]^+$ und $[\text{Pt}(\text{Q}_y)\text{NEt}_3]^+$, bei denen der Ligand tripodal *N,O,S*-koordiniert vorliegt. Ebenfalls die ESR-Spektren sind von den Monokationen durch eine gewisse Breite und somit einem nicht zu vernachlässigenden Metallanteil am SOMO gekennzeichnet. Damit deutet vieles auf eine Umkoordination der Verbindungen während der ersten Oxidation hin, bei der ein Chinonsauerstoff von einem Schwefeldonor verdrängt wird. Jedoch weist das $[\text{Pd}(\text{Q}_a)_2]^+$, im Unterschied zu $[\text{Pd}(\text{Q}_z)_2]$, $[\text{Pd}(\text{Q}_x)_2]$ ^[24] und $[\text{Pt}(\text{Q}_x)_2]$ ^[24], ein leicht anisotropes ESR-Signal auf. Die Zyklovoltammetrie ($\Delta E(\text{Pd}(\text{Q}_a)_2) = 65 \text{ mV}$) hingegen zeigt eine reversible erste Oxidation. Auch das UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Verhalten ist äquivalent zu

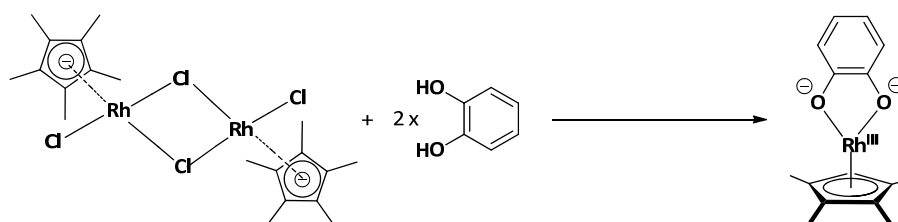
[Pd(Q_z)₂], [Pd(Q_x)₂]^[24] und [Pt(Q_x)₂]^[24]. Dies spricht für eine leichte Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit dem Zentralmetall. Ob der Mechanismus der ersten Oxidation bei den Verbindungen zu einem fünffach koordinierten Zentralmetall ([4+1]) oder zu einer Umkoordination ([N,O,S]) führt, kann nur durch weitergehende Untersuchungen wie DFT-Rechnungen oder Molekülstrukturen der Monokationen gezeigt werden.

Kapitel 6

Heteroleptische metallorganische Cp*⁺M^{III}-Komplexe mit Q_x, Q_y und Q_a (M = Rh, Ir)

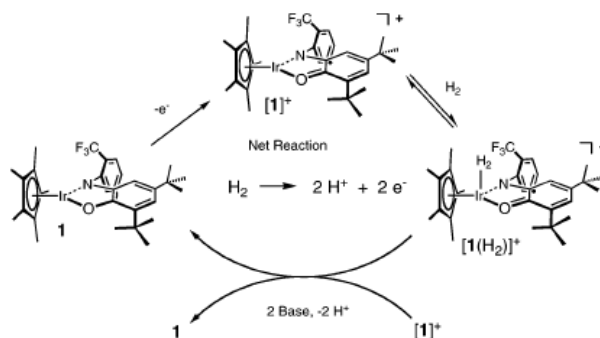
6.1 Allgemeines

Espinet et al.^[34] berichteten 1979 die Molekülstrukturen verschiedener Cp*⁺Rh(Q)-Verbindungen. Weiterhin stellten sie fest, dass der dominierende Übergang im sichtbaren Bereich einen LMCT ($\pi \rightarrow d$) darstellt, dessen Maximum vom verwendeten Lösungsmittel abhängt (Blauverschiebung in polaren Lösungsmitteln). Des Weiteren zeigten sie, dass die Verbindungen mit Triphenylphosphan ein äußerst labiles Addukt bilden können.



Schema 6.1.1 Darstellung der [Cp*⁺Rh(Q)] Verbindungen.

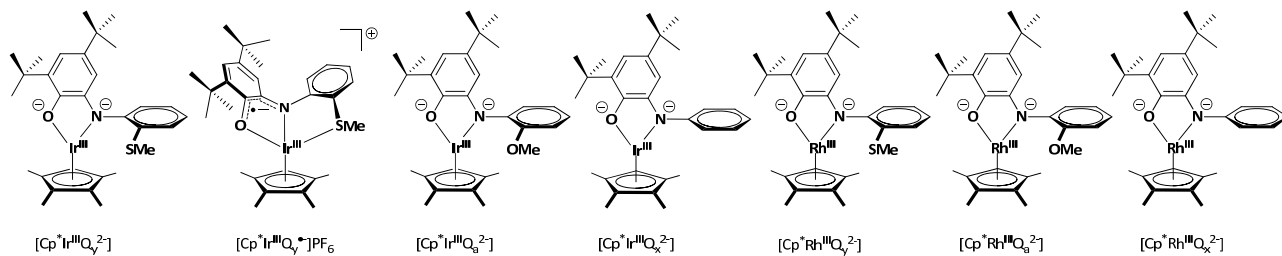
Ringenberg et al.^[35a] berichteten 2008 die Verbindung [Cp*⁺Ir^{III}(Q_{CF₃)]PF₆ die von Wasserstoff, in Anwesenheit einer nicht koordinierenden Base, reduziert wird. Durch Zusatz eines sechsfachen Überschuss von Silberhexafluorophosphat konnten sie die katalytische Oxidation des H₂ nachweisen (Schema 6.1.2).}



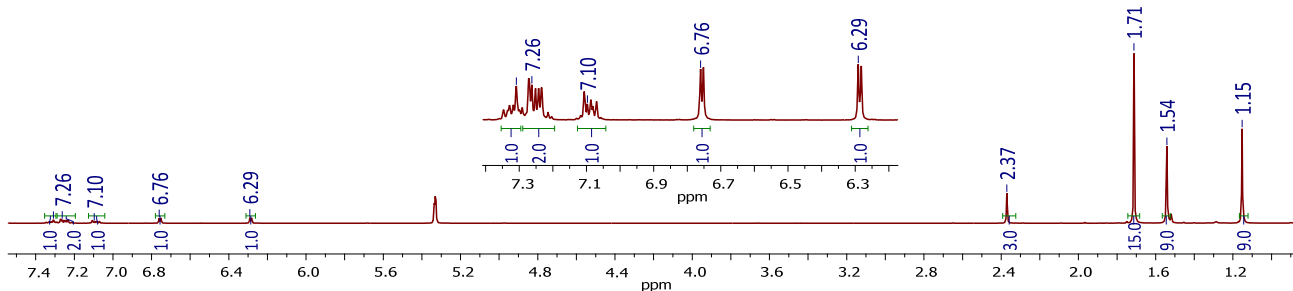
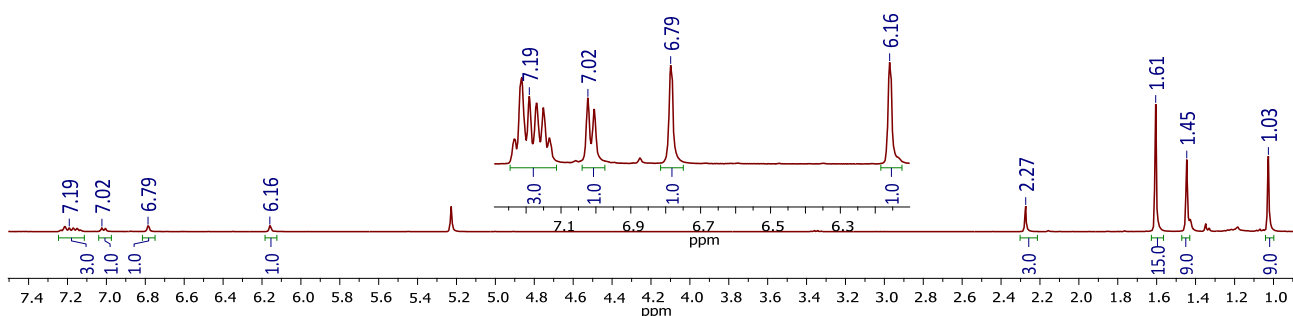
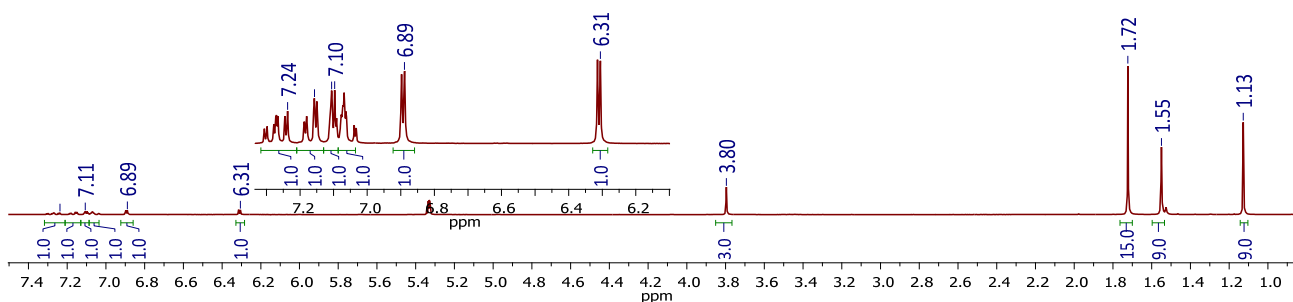
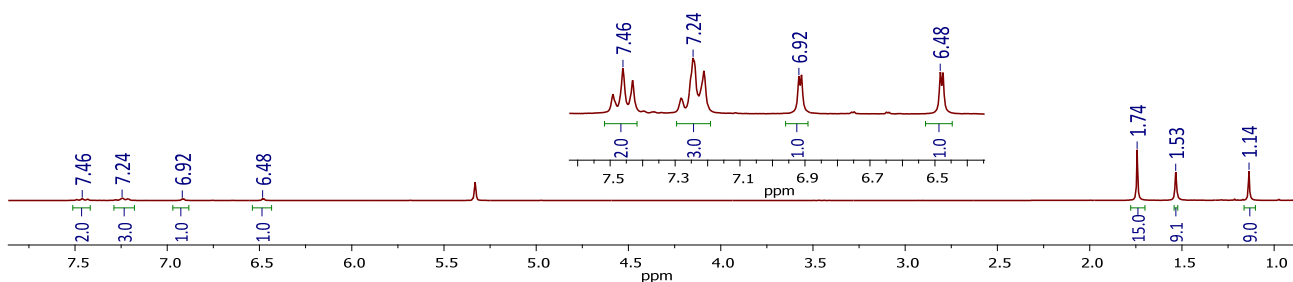
Schema 6.1.2 Vorgeschlagerener Wasserstoffoxidationskatalysezyklus^[35a].

6.2 Synthese und Charakterisierung

Die hier dargestellten Iridium- und Rhodiumverbindungen (Schema 6.2.1) mit einer intramolekularen zweiten Koordinationssphäre wurden durch Reaktion in Dichlormethan mit einem Überschuss an Dikaliumcarbonat als Base, unter strikt anaeroben Bedingungen erhalten. Das [Cp*⁺Ir^{III}(Q_y²⁻)] konnte mit einem äquivalent Silberhexafluorophosphat erfolgreich zu [Cp*⁺Ir^{III}Q_y⁻]PF₆ oxidiert werden. Die ¹H-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ zeigen keine Auffälligkeiten, alle Signale sind an den erwarteten Positionen. Im Vergleich zwischen den Rhodium und Iridiumverbindungen sind keine Unterschiede erkennbar (Abbildung 6.2.1 bis 6.2.4).



Schema 6.2.1 Dargestellte Verbindungen.

Abb. 6.2.1 ^1H -NMR-Spektrum des $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}\text{Q}_y^2]$ in CD_2Cl_2 .Abb. 6.2.2 ^1H -NMR-Spektrum des $[\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}\text{Q}_y^2]$ in CD_2Cl_2 .Abb. 6.2.3 ^1H -NMR-Spektrum des $[\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}\text{Q}_a^2]$ in CD_2Cl_2 .Abb. 6.2.4 ^1H -NMR-Spektrum des $[\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}\text{Q}_x^2]$ in CD_2Cl_2 .

6.3 Molekülstruktur

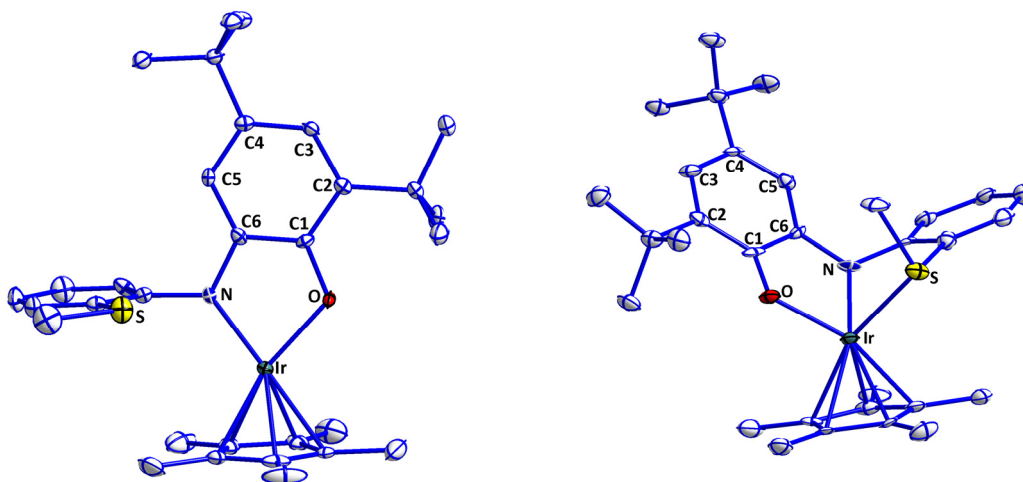


Abb. 6.3.1 Molekülstrukturen des $[Cp^*Ir^{III}Q_y^{2-}]$ (links) und $[Cp^*Ir^{III}Q_y^*]^+$ (rechts) (Gerechnet von S. Strobel).

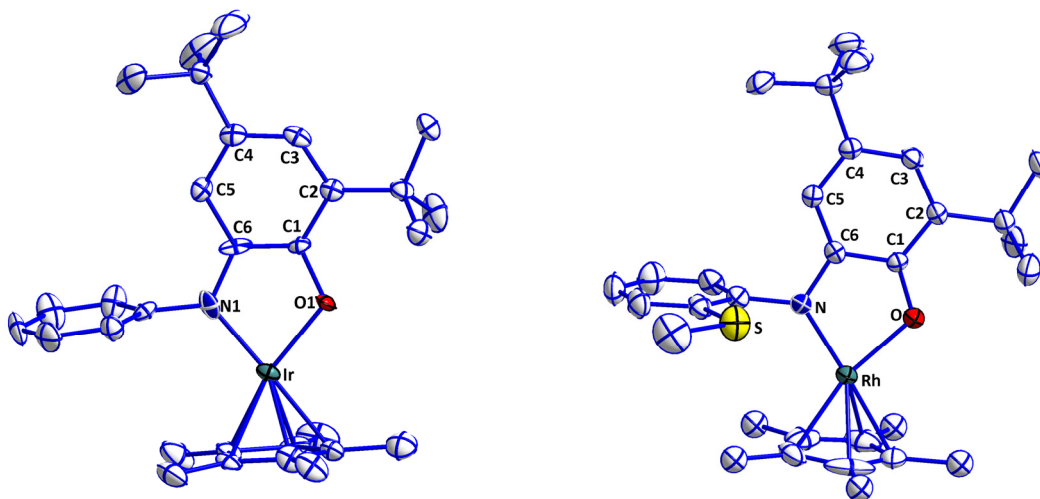


Abb. 6.3.2 Molekülstrukturen des $[Cp^*Ir^{III}Q_x^{2-}]$ (links) und $[Cp^*Rh^{III}Q_y^{2-}]$ (rechts).

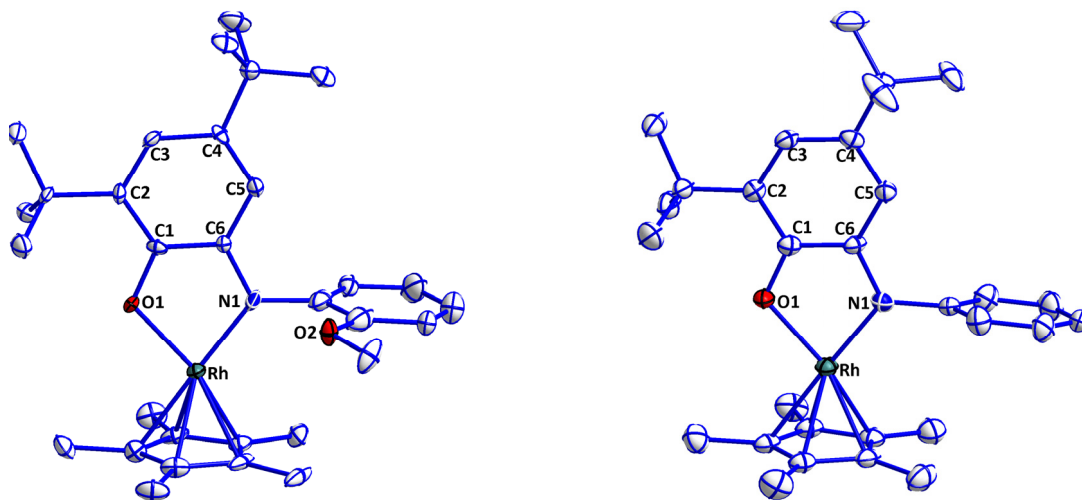


Abb. 6.3.3 Molekülstruktur des $[Cp^*Rh^{III}Q_a^{2-}]$ (Gerechnet von D. Bubrin) (links) und $[Cp^*Rh^{III}Q_x^{2-}]$ (rechts).

Von den neutralen Komplexen konnten, bis auf [Cp*IrQ_a], Molekülstrukturen mit teilweise sehr guten Werten erhalten werden (Abbildung 6.3.1 - 6.3.3). Sie kristallisieren mit monokliner Raumgruppe und konnten in $P2_1/c$ verfeinert werden. Der kationische, paramagnetische Komplex [Cp*IrQ_y]PF₆ (Abbildung 6.3.1, rechts) wurde ebenfalls in einer monoklinen Raumgruppe erhalten und in $P2_1/n$ verfeinert. Auffällig ist, dass die Moleküle links- und rechtshändig vorliegen können. Die Enantiomere weisen elektrochemisch und spektroskopisch dieselben Eigenschaften auf.

	[Cp*Ir ^{III} Q _y]	[Cp*Ir ^{III} Q _y] ⁺	[Cp*Ir ^{III} Q _x]	[Cp*Rh ^{III} Q _y]	[Cp*Rh ^{III} Q _a]	[Cp*Rh ^{III} Q _x]
M – N1	1.947(2)	2.062(4)	1.97(2)	1.961(3)	1.954(4)	1.948(3)
M – O1	2.010(2)	2.072(4)	2.000(6)	2.009(2)	2.011(3)	2.025(2)
M – S1	--	2.319(2)	--	--	--	--
O1 – C1	1.337(3)	1.318(6)	1.36(2)	1.340(4)	1.344(5)	1.338(4)
N1 – C6	1.396(4)	1.366(7)	1.38(2)	1.397(5)	1.380(6)	1.401(4)
N1 – C9	1.442(4)	1.419(7)	1.41(2)	1.438(5)	1.452(7)	1.436(5)
C1 – C2	1.407(4)	1.409(8)	1.41(2)	1.416(4)	1.412(7)	1.419(5)
C2 – C3	1.394(4)	1.384(8)	1.40(2)	1.395(5)	1.390(7)	1.393(5)
C3 – C4	1.403(4)	1.432(8)	1.40(2)	1.419(5)	1.420(7)	1.411(5)
C4 – C5	1.386(4)	1.364(7)	1.40(2)	1.381(5)	1.369(6)	1.389(5)
C5 – C6	1.398(4)	1.397(7)	1.44(2)	1.398(5)	1.403(7)	1.411(5)
C1 – C6	1.399(4)	1.448(8)	1.39(2)	1.426(4)	1.434(5)	1.412(5)
C14 – X1	1.775(3)	1.802(6)	--	1.787(5)	1.413(7)	--
C21 – X1	1.792(3)	1.838(6)	--	1.793(4)	1.412(7)	--

Tab. 6.3.1 Ausgesuchte Bindungslängen im Kristall der [Cp*^MIIIQ]-Komplexe in Ångström (M = Ir, Rh; Q = Q_a, Q_y, Q_x) (X = S oder O).

Die Bindungslängenanalyse der metallorganischen Verbindungen (Tabelle 6.3.1) zeigt, dass die neutralen Produkte als [Cp*Ir^{III}Q²⁻] mit dem redoxaktiven Liganden in Catecholatform vorliegen. Die Analyse des Zentroids bestätigt, dass der Cp*-Ring mit η⁵-Koordination am Zentralmetall vorliegt. Bei der einfach positiven Verbindung [Cp*IrQ_y]⁺ hingegen konnte eine chinoide Variation des Phenyrrings sowie verkürzte C1 – O1- und C6 – N1-Abstände, die für die Semichinonatform des Liganden sprechen, festgestellt werden.

6.4 Elektrochemie

Die Zyklovoltammogramme wurden in Dichlormethan mit Bu₄NPF₆ als unterstützendem Elektrolyten aufgenommen. Die Iridiumverbindungen weisen 2 Einelektronenoxidationen auf (Abbildung 6.4.1 – 6.4.3). Die Potentiale für [Cp*IrQ_a] und [Cp*IrQ_x] sind ähnlich, der Abstand zwischen erster und zweiter Oxidation gering. Die ungewöhnliche erste Oxidation des [Cp*IrQ_y], mit um 450 mV/s verschobener Re-Reduktionswelle, kann durch eine oxidative Addition (Schema 6.4.1), wie durch die Molekülstruktur des [Cp*Ir^{III}Q_y*]⁺ gezeigt wird, im Anschluss an die Elektronenabgabe erklärt werden. Nach Elektronenabgabe findet eine zusätzliche Koordination des Schwefelatoms am Metallzentrum statt, dies ist mit einer Reorganisation des Moleküls verbunden. Durch die veränderte Koordinationzahl (η² → η³) ändert sich das Re-Reduktionspotential hin zu mehr negativem Potential, was sich durch die Stabilität der Metall-Schwefelbindung und somit der ganzen Verbindung erklären lässt. Nach der Elektronenaufnahme führt eine weitere Reorganisation des Moleküls zur Ausgangsverbindung zurück, somit ist der ganze Schritt als chemisch reversibel anzusehen wie DFT-Rechnungen es zeigen (Schema 6.4.2).

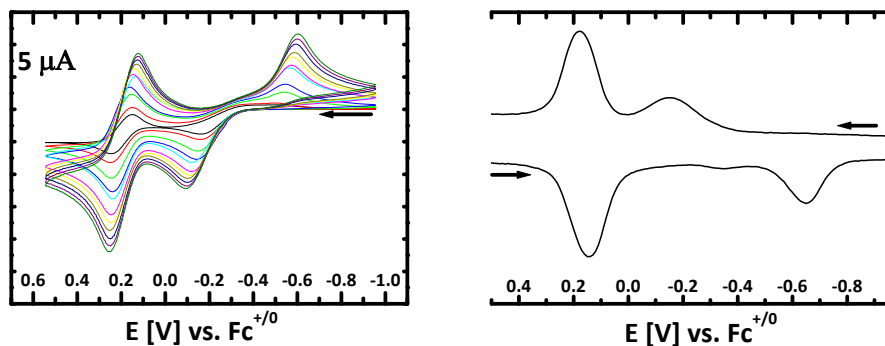


Abb. 6.4.1 Zyklovoltammogramme in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆) von [Cp*IrQ_y], verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten (links) 25 mV/s - 250 mV/s; Differenziell gepulstes Voltammogramm bei 200 mV/s (rechts).

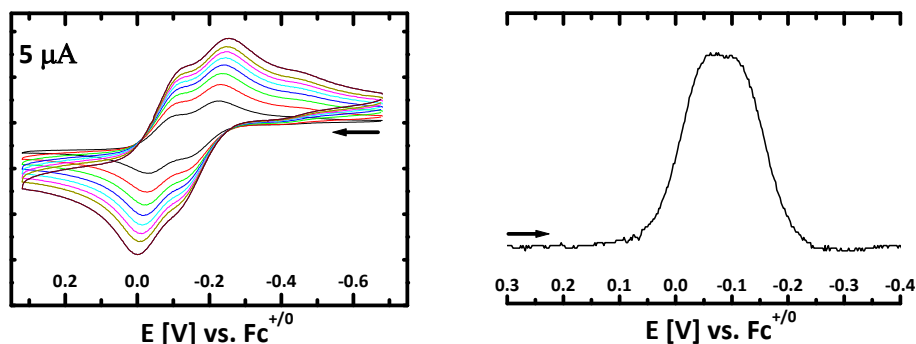


Abb. 6.4.2 Zyklovoltammogramme in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆) von [Cp*IrQ_a], verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten (links) 25 mV/s - 250 mV/s; Differenziell gepulstes Voltammogramm bei 20 mV/s (rechts).

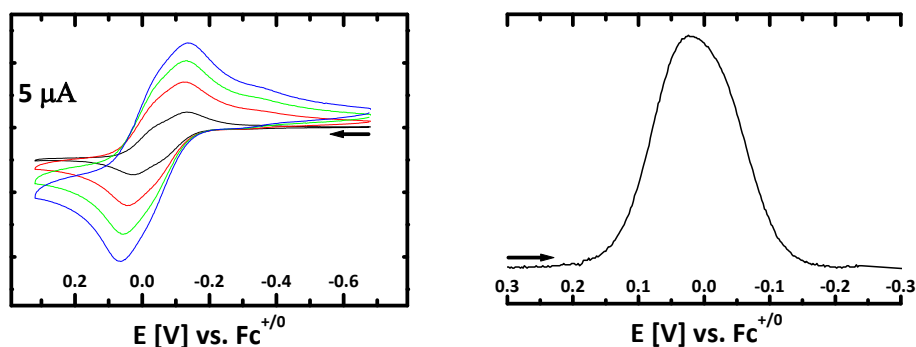
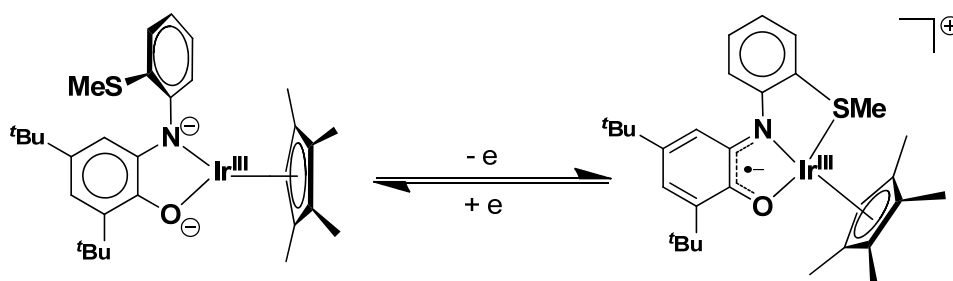


Abb. 6.4.3 Zyklovoltammogramme in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆) von [Cp*IrQ_x], verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten (links) 25 mV/s, 125 mV/s, 175 mV/s und 250 mV/s, Differenziell gepulstes Voltammogramm mit 20 mV/s (rechts).



Schema 6.4.1 Oxidative Addition des Methylthioether.

In Tabelle 6.4.1 sind die Halbstufenpotentiale und Peakpotentialabstände der Verbindungen zusammengefasst.

	$E_{1/2}$ [V]	ΔE [mV]
$[\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_y)] \longrightarrow [\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_y)]^+$	$E_{pa} = -0.15$	450
$[\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_y)]^+ \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_y)]^{2+}$	0.15	65
$[\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_a)] \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_a)]^+$	-0.18	80
$[\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_a)]^+ \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_a)]^{2+}$	-0.07	70
$[\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_x)] \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_x)]^+$	-0.09	85
$[\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_x)]^+ \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Ir}(Q_x)]^{2+}$	-0.02	70
$[\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_y)] \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_y)]^+$	-0.30	90 (50 mV/s); 220 (1 V/s)
$[\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_y)]^+ \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_y)]^{2+}$	0.16	70
$[\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_y)] \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_y)]^-$	$E_{pc} = -2.25$	150
$[\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_a)] \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_a)]^+$	-0.2	70
$[\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_a)]^+ \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_a)]^{2+}$	-0.07	70
$[\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_a)] \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_a)]^-$	$E_{pc} = -2.35$	150
$[\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_x)] \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_x)]^+$	-0.12	60
$[\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_x)]^+ \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_x)]^{2+}$	0.01	60
$[\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_x)] \rightleftharpoons [\text{Cp}^* \text{Rh}(Q_x)]^-$	-2.30	150

Tab. 6.4.5 Halbstufenpotentiale der $[\text{Cp}^* \text{M}Q]$ -Verbindungen bei 100 mV/s und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen. Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinarbeitsselektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen $\text{Fc}^{+/0}$.

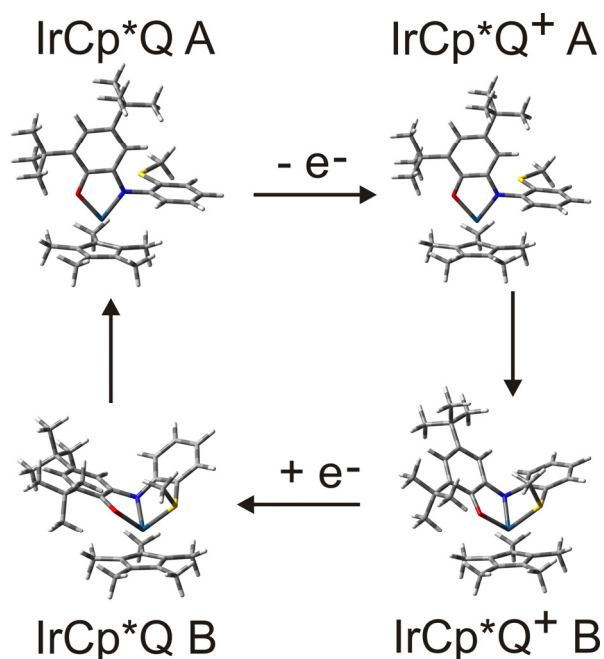


Abb. 6.4.1 DFT-Rechnungen zur Elektronenaufnahme und -abgabe und Reorganisation des Systems $[\text{Cp}^* \text{Ir}Q_y]$ (Angefertigt von S. Zalis).

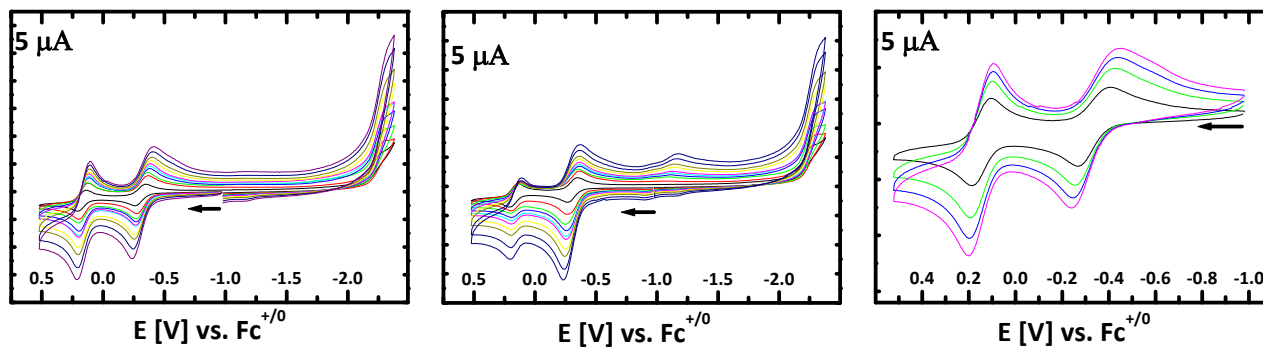


Abb. 6.4.4 Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$) von $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_y]$ erster Zyklus (links) und zweiter Zyklus (Mitte) mit 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 750 und 1000 mV/s ; nur Oxidationseite mit 100, 250, 500 und 1000 mV/s (rechts).

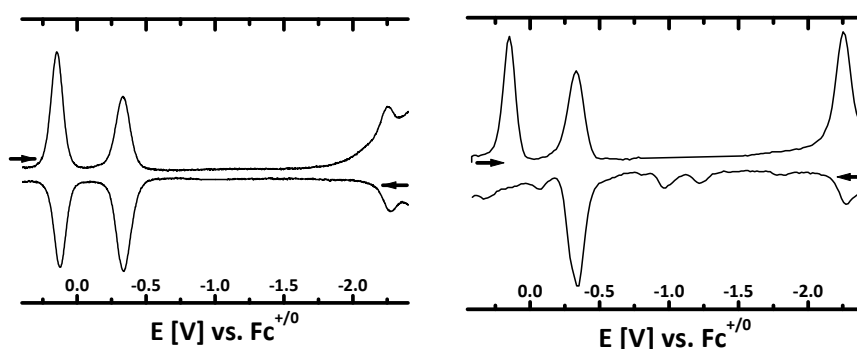


Abb. 6.4.5 Differenziell gepulste Voltammogramme in CH_2Cl_2 ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$) des $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_y]$ mit 20 mV/s (links) und 100 mV/s (rechts).

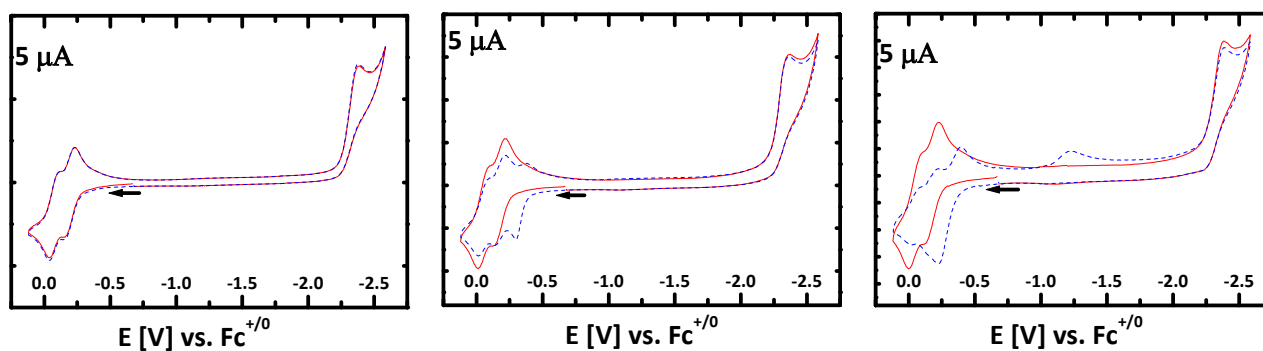


Abb. 6.4.6 Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$) von $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_d]$ 2 Zyklen (links) mit 100 mV/s , 200 mV/s (Mitte) und 300 mV/s (rechts) ((-) erster Zyklus, (--) zweiter Zyklus), 2 Zyklen mit 1 V/s ((-) erster Zyklus, (--) zweiter Zyklus) (rechts).

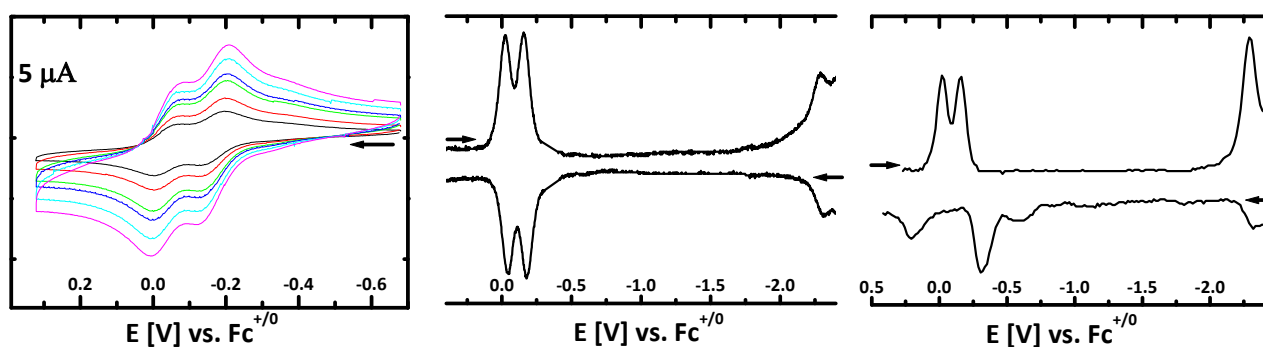


Abb. 6.4.7 Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$) von $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_d]$ Oxidationsseite: erster Zyklus mit 100, 200, 400, 500, 750 und 1000 mV/s (links); Differenziell gepulste Voltammogramme in CH_2Cl_2 ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$) des $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_d]$ mit 20 mV/s (Mitte), 100 mV/s (rechts).

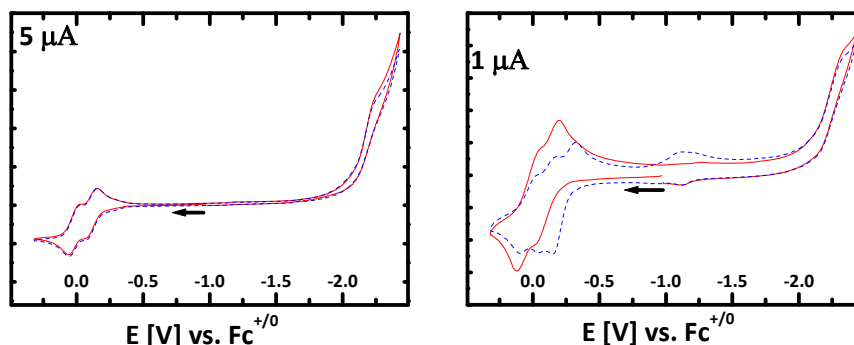


Abb. 6.4.8 Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 ($0.1 M Bu_4NPF_6$) von $[Cp^*RhQ_x]$ zwei Zyklen (links) mit $25 mV/s$, ((-) erster Zyklus, (--) zweiter Zyklus) sowie beide Zyklen bei $1000 mV/s$ (rechts) ((-) erster Zyklus, (--) zweiter Zyklus).

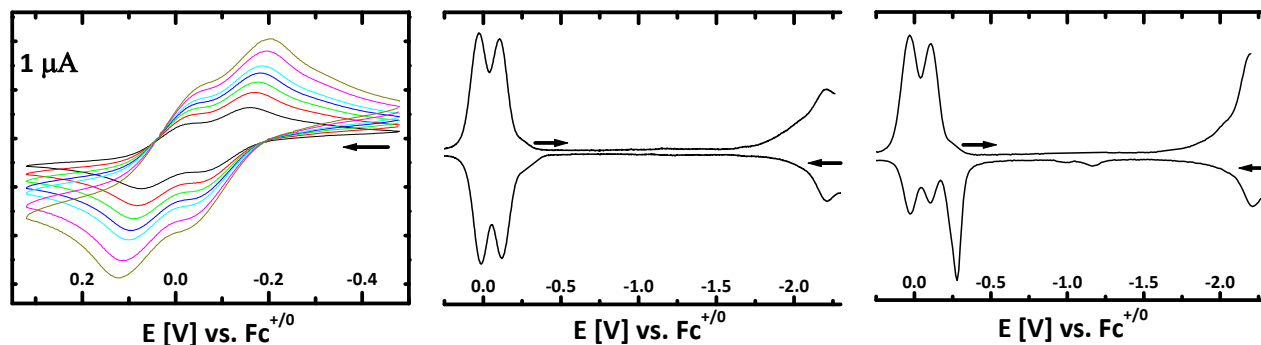


Abb. 6.4.9 Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 ($0.1 M Bu_4NPF_6$) von $[Cp^*RhQ_x]$, nur Oxidationsseite, zweiter Zyklus mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten $100, 200, 300, 400, 500, 750$ und $1000 mV/s$ (links). Differenziell gepulstes Voltammogramm in CH_2Cl_2 ($0.1 M Bu_4NPF_6$) von $[Cp^*RhQ_x]$ mit $20 mV/s$ (Mitte), $100 mV/s$ (rechts).

Die Rhodiumverbindungen (Abbildung 6.4.4 – 6.4.9) weisen ein sehr komplexes elektrochemisches Verhalten auf. Dies ist abhängig davon welche Redoxprozesse zuerst durchlaufen werden. So zeigen alle Komplexe, wenn zuerst in Richtung positivem Potential gemessen wird, zwei Einelektronenoxidationen und eine irreversible Einelektronenreduktion bei stark negativem Potential (z.B. Abbildung 6.4.6). Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten ($\leq 100 mV/s$) erscheint das gesamte Zyklovoltammogramm vollständig reproduzierbar (z.B. Abbildung 6.4.6, links), was durch Diffusion neuer Verbindung an die Elektrodenoberfläche zustande kommen kann und nicht durch etwaige Rückreaktion der reduzierten Verbindung (Abbildung 6.4.4, links und Mitte). Der Peakpotentialabstand der ersten Oxidation des $[Cp^*RhQ_y]$ hängt von der Vorschubgeschwindigkeit ab, was wieder mit einer Schwefel-Metall-Koordination in Verbindung gebracht werden kann (Abbildung 6.4.4, rechts). Die Bindung scheint jedoch deutlich schwächer als bei der entsprechenden Iridiumverbindung zu sein, da ΔE nicht diesen großen Wert annimmt ($\Delta G_0 = -RT \ln K$). Des Weiteren weisen die beiden Oxidationen einen größeren Abstand ($\Delta E_{1/2}$) auf als bei den analogen Rhodiumverbindungen ohne zusätzlichen Schwefeldonor. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten und nach dem Durchlaufen der ersten Reduktion ergibt sich für alle drei Verbindungen ein anderes Bild. Wie potentiometrische Messungen zeigen, ist die Reduktion ein Zweielektronenprozess und führt zu Rh^I . Dies deutet an, dass im Verlauf der Reduktion, ein irreversibler Prozess stattfindet, der mit der Abspaltung des Cp^* , was zu einer Verringerung der Gesamtladung führt, verbunden ist. In der nachfolgenden Oxidation können zwei neue Wellen beobachtet werden die für das entstandene Produkt registriert werden können (z.B. Abbildung 6.4.6, rechts).

6.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis/NIR-Spektren der Iridiumverbindungen (Abbildung 6.5.1) werden von einem intensiven, wenig breiten LMCT ($\text{Q}^{2-} \rightarrow \text{Ir}^{\text{III}}$) bei 450 nm dominiert. Durch die erste Oxidation (Abbildung 6.5.1, oben) verringern sich diese Banden.

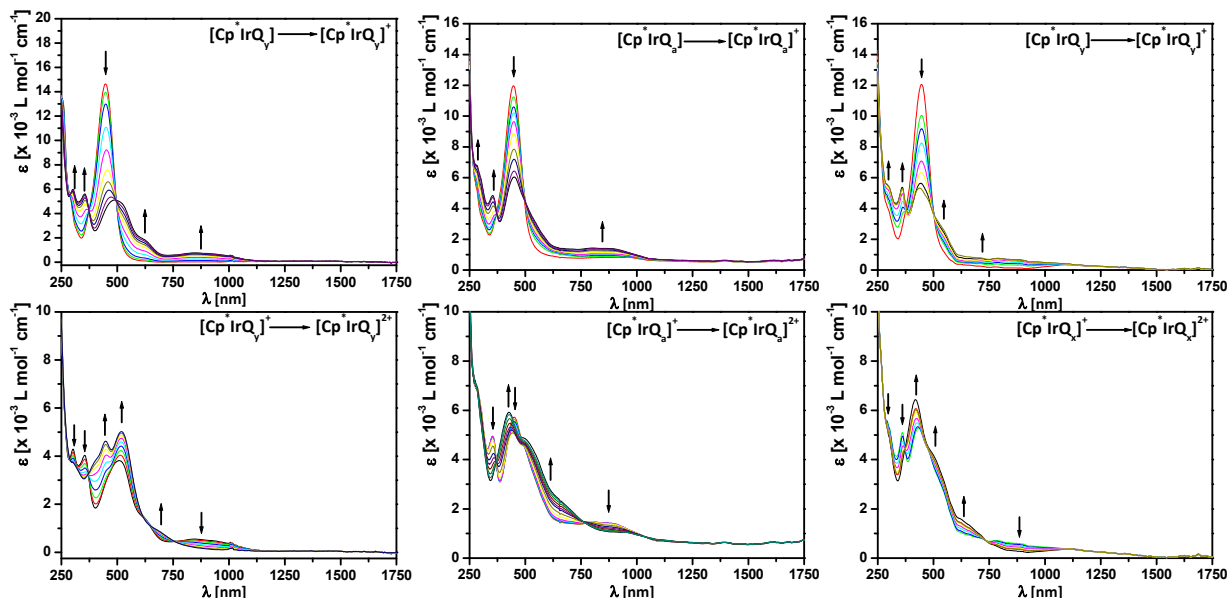


Abb. 6.5.1 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_y]$ (links), $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_a]$ (Mitte) und $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_x]$ (rechts), erste Oxidation (oben), zweite Oxidation (unten), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 .

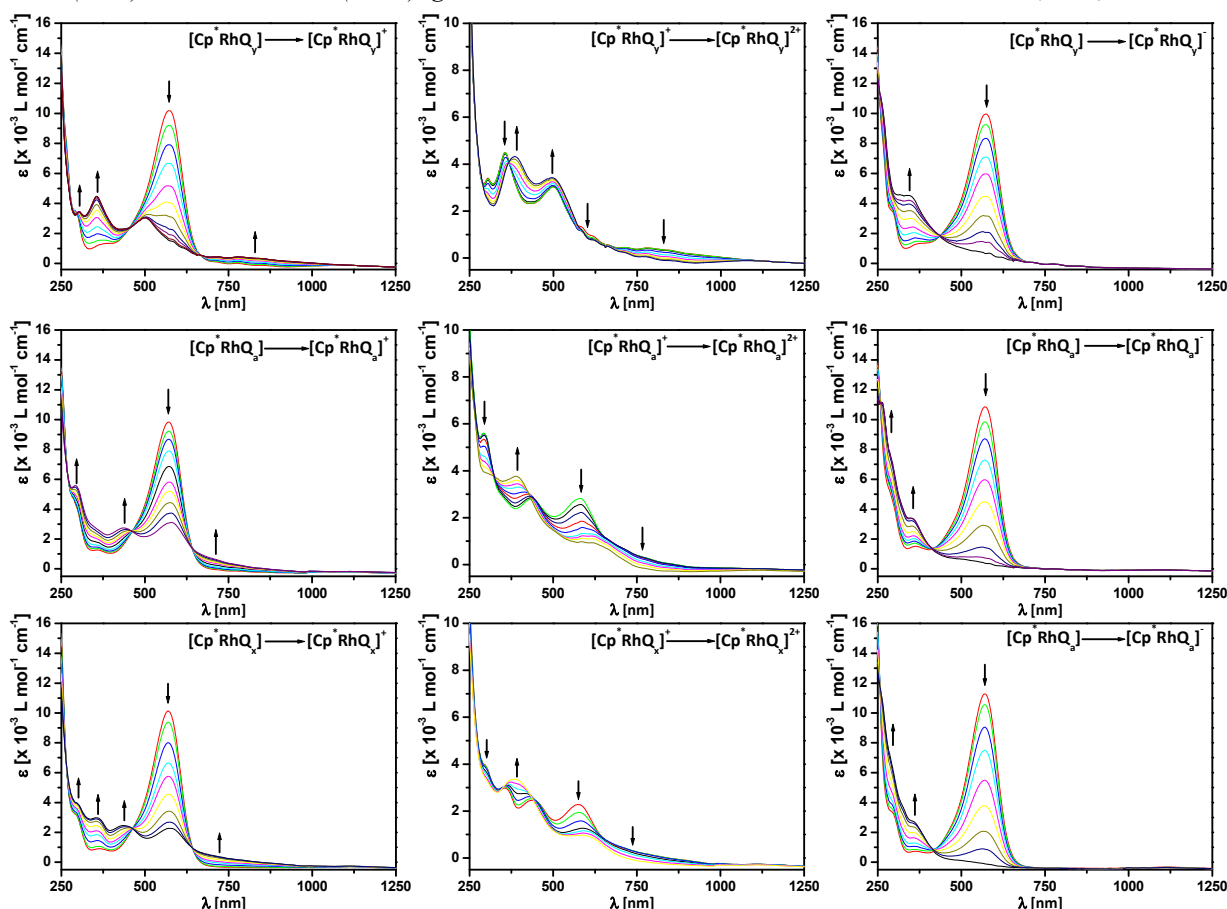


Abb. 6.5.2 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_y]$ (oben), $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_a]$ (Mitte) und $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_x]$ (unten), erste Oxidation (links), zweite Oxidation (Mitte) und Reduktion (rechts), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 .

Weiterhin sind die Spektren nahezu äquivalent, einziger Unterschied ist der bestehende, intensive LMCT Für [Cp*IrQ_y]⁺ liegt das Maximum bei 500 nm für [Cp*IrQ_a]⁺ bei 450 nm und für [Cp*IrQ_x] bei 440 nm.

Alle drei Iridiumverbindungen haben gemein, dass bei ca. 850 nm eine breite, unintensive Bande zu beobachten ist. Der Verlauf der zweiten Oxidation (Abbildung 6.5.1, unten) ist ebenfalls äquivalent, jedoch zeigt der LMCT (Chinonbande) für [Cp*IrQ_y]²⁺ eine Rotverschiebung (520 nm) im Gegensatz zu [Cp*IrQ_a]²⁺ (430 nm) sowie [Cp*IrQ_x]²⁺ (420 nm). Die Rhodiumverbindungen (Abbildung 6.5.2) weisen ein äquivalentes UV/Vis/NIR-Spektrum auf. Der im Vergleich zu den Iridiumverbindungen rotverschobene LMCT (ca. 570 nm) verliert durch die erste Oxidation (Abbildung 6.5.2, links) wieder an Intensität. Für [Cp*RhQ_y]⁺ verschiebt sich der LMCT in Richtung höherer Energie (510 nm) während das Maximum für die beiden anderen Verbindungen gleich bleibt (570 nm). Durch die zweite Oxidation (Abbildung 6.5.2, Mitte) verändert sich der LMCT des [Cp*RhQ_y]²⁺ weder in Intensität noch Energie. Für die beiden anderen Verbindungen jedoch verschiebt er sich hin zu höherer Energie (400 nm). Die Reduktion (Abbildung 6.5.2, rechts) ist für alle Verbindungen in der OTTLE^[64]-Zelle als irreversibel zu bezeichnen. Durch Reoxidation wird nicht ansatzweise das Ausgangsspektrum erhalten. Die Absorptionsmaxima und die dazugehörigen Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 6.5.1 zusammengefasst.

n	λ_{\max} [nm] (x 10 ⁻³ ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
[Cp*IrQ _y]	300sh(5), 450(15)
[Cp*IrQ _y] ⁺	300(6), 360(5.5), 500(5), 630sh(2), 870(1)
[Cp*IrQ _y] ²⁺	310(4), 400sh(4), 445(8), 520(5), 690(1)
[Cp*IrQ _a]	290sh(7), 450(12)
[Cp*IrQ _a] ⁺	290(7), 360(5), 450(6), 850(1.5)
[Cp*IrQ _a] ²⁺	290sh(7), 370sh(4), 430(6), 510sh(5), 640(3)
[Cp*IrQ _x]	280sh(5), 450(12)
[Cp*IrQ _x] ⁺	300(5.5), 360(5.2), 440(5), 480sh(4.5), 560sh(2.5), 820(1)
[Cp*IrQ _x] ²⁺	290sh(5.2), 370sh(4.2), 420(6.5), 500sh(4), 630(1.6)
[Cp*RhQ _y]	300sh(3.2), 370(1.2), 570(10)
[Cp*RhQ _y] ⁺	310sh(4), 350(4), 510(3), 590sh(1.2), 620(1), 810(0.75)
[Cp*RhQ _y] ²⁺	300sh(4), 500(3)
[Cp*RhQ _y] ⁻	350sh(4)
[Cp*RhQ _a]	290sh(5), 360(1), 570(10)
[Cp*RhQ _a] ⁺	290(6), 350sh(3), 440(3), 580(2), 720(0.5)
[Cp*RhQ _a] ²⁺	300sh(5.5), 400(4), 610(1.8)
[Cp*RhQ _a] ⁻	270(11), 290(7), 360(4)
[Cp*RhQ _x]	300(3), 370(1), 570(10)
[Cp*RhQ _x] ⁺	300(4), 360(3), 440(3), 580(2), 720(0.5)
[Cp*RhQ _x] ²⁺	300sh(3), 380(3), 410sh(3), 610(1)
[Cp*RhQ _x] ⁻	290sh(7), 360sh(3)

Tab. 6.5.1 Absorptionswellenlängen der Rhodium- und Iridiumverbindungen und der elektrochemisch erzeugten ionischen Spezies. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle.

6.6 X-Band-ESR-Spektroskopie

Die X-Band-ESR-Spektroskopie aller kationischen Verbindungen zeigt äquivalente Signale. So zeigen die Iridiumkomplexe (Abbildung 6.6.1, links) bei Raumtemperatur ein unaufgelöstes, isotropes Signal ($g \approx 1.990$), die Rhodiumverbindungen (Abbildung 6.6.1, Mitte, rechts) ein gut hyperfein aufgespaltenes Signal ($g \approx 2.000$). Bei 110 K zeigen sich rhombische Signale mit einer geringen Anisotropie (ca. $g_{av} = 1.98$) für alle sechs Verbindungen. Das ESR-Spektrum des $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_y]^+$ konnte erfolgreich simuliert werden ($A_3(^{14}\text{N}) = 1.7$ mT). Die Oxidation scheint überwiegend (90 %) ligandenzentriert zu verlaufen. Die reduzierten Spezies $[\text{Cp}^*\text{RhQ}]^{2-}$ zeigen selbst bei 4 K kein Signal.

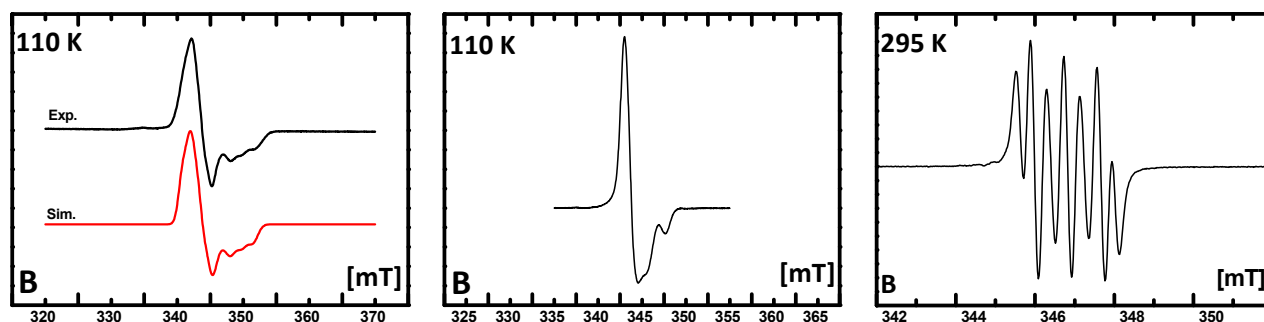


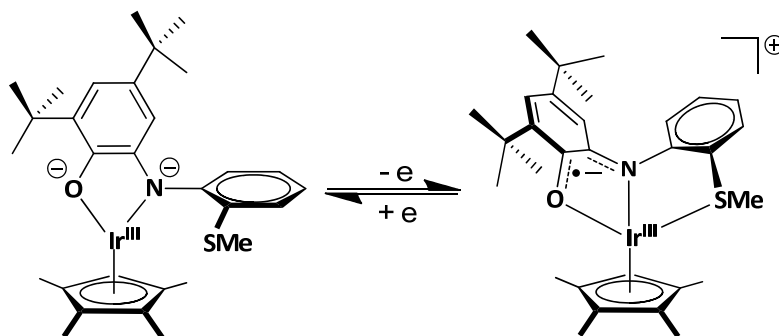
Abb. 6.6.1 X-Band-ESR-Spektroskopie von $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_y]^+$ (Angefertigt von B. Sarkar) (links) und $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_a]^+$ bei 110 K (Mitte) und $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_a]^+$ bei Raumtemperatur (rechts), in situ generiert in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6).

	295 K	110 K				
	$g^=$	$g_x^=$	$g_y^=$	$g_z^=$	$\Delta g^=$	$g_{av}^=$
$[\text{Cp}^*\text{IrQ}_y]^+$	1.990	1.996	1.985	1.951	0.045	1.977
$[\text{Cp}^*\text{IrQ}_a]^+$	1.994	1.998	1.988	1.958	0.040	1.978
$[\text{Cp}^*\text{IrQ}_x]^+$	1.991	2.000	1.986	1.954	0.046	1.980
$[\text{Cp}^*\text{RhQ}_y]^+$	2.000	2.003	1.995	1.978	0.025	1.990
$[\text{Cp}^*\text{RhQ}_a]^+$	1.999	1.996	1.991	1.977	0.019	1.988
$[\text{Cp}^*\text{RhQ}_x]^+$	1.995	1.999	1.993	1.976	0.023	1.989

Tab. 6.6.1 g-Werte, aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1M Bu_4NPF_6), Platinelektrode.

6.7 Zusammenfassung

Bei $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_y]$ konnte durch die Molekülstrukturen gezeigt werden, dass nach der ersten Oxidation des Liganden der Schwefeldonor an das Metallzentrum addiert (Abbildung 6.7.1). Die Elektrochemie spiegelt dieses Verhalten wieder, da die Oxidationswelle und die zugehörige Re-Reduktionswelle um 450 mV getrennt sind. Dies deutet die Stabilität der neuen Spezies an (η^3 vs. η^2). DFT-Rechnungen des Radikalions $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_y]^+$ zeigen die Änderung der Spindichte durch die Schwefelkoordination und somit der gesamten Geometrie der Verbindung (Abbildung 6.7.2).



Schema 6.7.1 Oxidation von [Cp*IrQ_y] und Konformationsänderung.

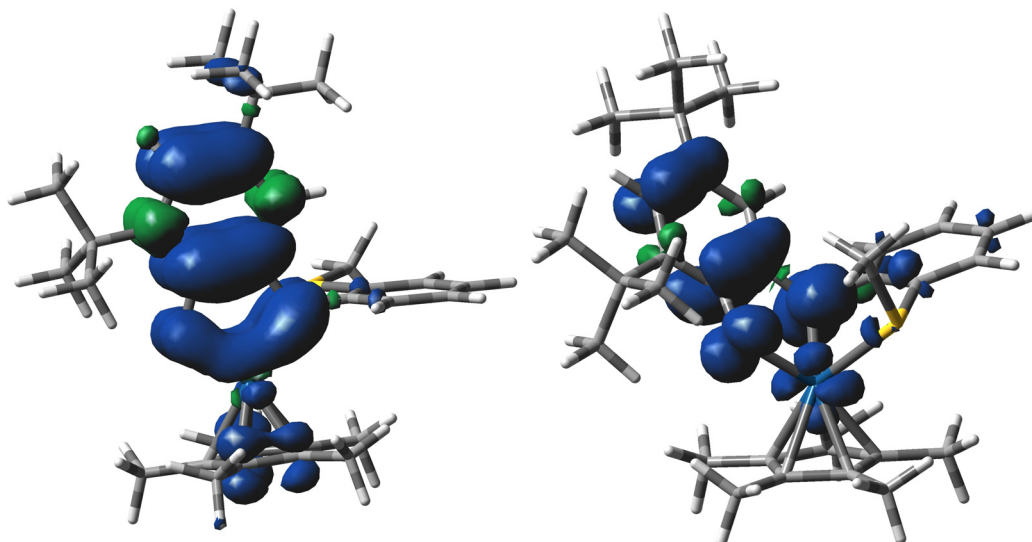
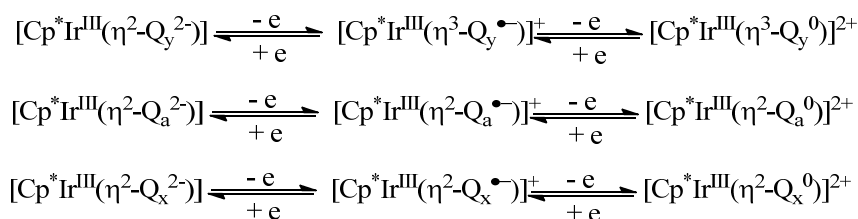


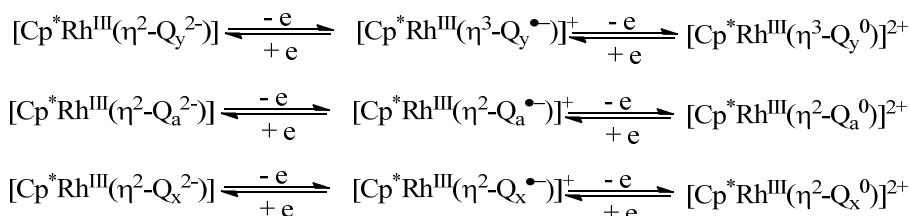
Abb. 6.7.2 Spindichteverteilung in dem Radikalionen [Cp*IrQ_y]⁺ (Angefertigt von S. Zalis).

Der Sauerstoffdonor hat wie der Vergleich der Zyklovoltammogramme zwischen [Cp*IrQ_a] und [Cp*IrQ_x] zeigt keinen oder nur geringen Einfluss und wird nach der Oxidation nicht koordinieren. Das Oxidationsschema ist in Schema 6.7.1 zusammengefasst.



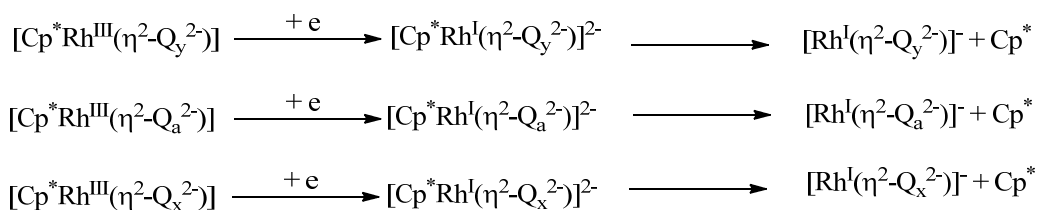
Schema 6.7.1 Oxidationsschema für die Iridiumverbindungen des Typs [Cp*IrQ].

Die analogen Rhodiumverbindungen zeigen zusätzlich zu den zwei Oxidationen eine Reduktion die von einer Reorganisation (Dissoziation des Cp*) der Verbindungen begleitet ist, wie elektrochemische Messungen bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten zeigen. Die Oxidation des [Cp*Rh^{III}Q_y] wird wieder von einer Koordination des Schwefels an das Metallzentrum begleitet, wie unter anderem der Abstand der beiden Oxidationswellen als Ausdruck der größeren Stabilität des [Cp*Rh^{III}(η³-Q_y^{•-})] gegenüber dem [Cp*Rh^{III}(η²-Q_y^{•-})] zeigt. Die Metall-Schwefel-Bindung ist bei der entsprechenden Iridiumverbindung stärker, was an dem negativeren Potential der Re-Reduktion der ersten Oxidation zu erkennen ist.



Schema 6.7.2 Oxidationsschema der Rhodiumverbindungen des Typs [Cp*RhQ].

Die Oxidationen der Rhodiumverbindungen sind wie durch die ESR-Spektroskopie gezeigt werden konnte ebenfalls ligandenzentriert. Die Zweielektronenreduktion der Rhodiumverbindungen ist irreversibel. Dies ist vermutlich mit der Dissoziation der Verbindung verbunden.



Schema 6.7.3 Reduktionsschema der Rhodiumverbindungen des Typs [Cp*RhQ].

Jedoch können durch die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie nach dem Durchlauf der Reduktion bei positivem Potential zwei reversible Elektronentransfers ausgemacht werden, die dafür sprechen, dass die Rhodium-Chinoneinheit noch intakt ist. Der Vergleich der Spektren zeigt (Abbildung 6.7.3), dass für alle drei Verbindungen dasselbe Verhalten zugrunde liegt.

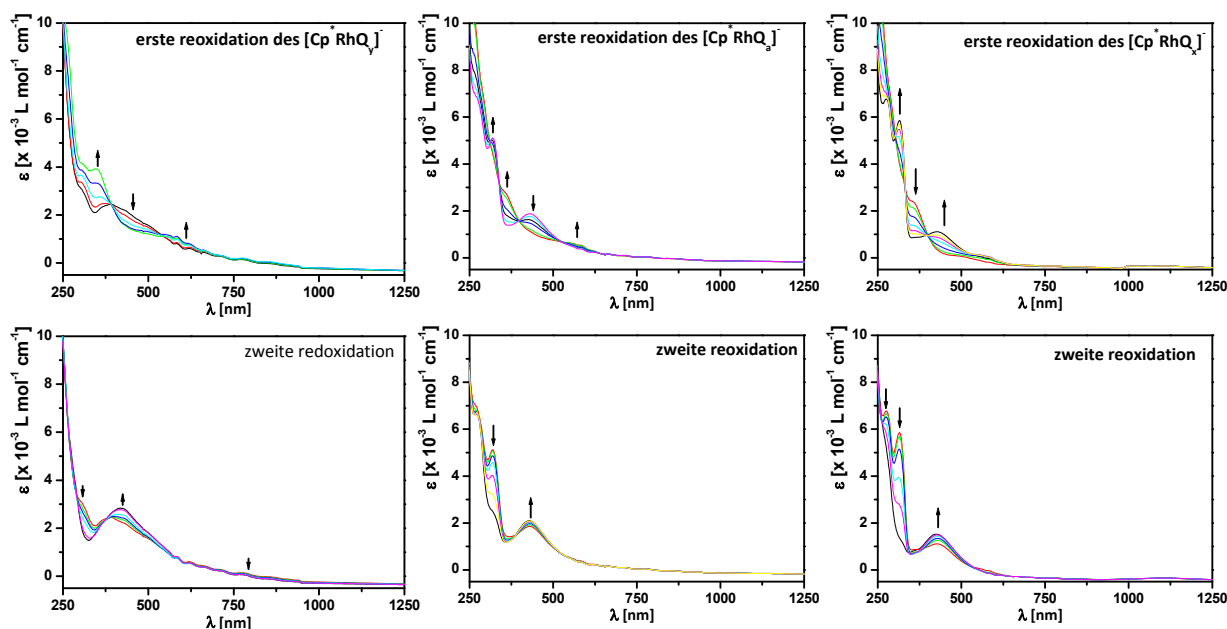


Abb. 6.7.3 Reoxidationen der Rhodiumverbindungen bei positivem Potential nach Durchlauf der Reduktion in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTL^[64]-Zelle.

7. Kapitel

Oktaedrische Bis-Chinon-Verbindungen des Rhodiums und Iridiums mit Q_y

7.1 Allgemeines

Die Oxidationsstufe +III für Rhodium und Iridium (d⁶) ist neben der d⁸-Konfiguration (+I) die am häufigsten beobachtete^[71] und somit die vermeintlich stabilste Elektronenkonfiguration. Im Vordergrund dieses Abschnittes stand, ob es möglich ist die seltene gemischtvalente Situation [(Q_y²⁻)M^{III}(Q_y⁺)], mit zwei tripodal gebundenen Liganden bei dem die Schwefelatome als intramolekulare Lösungsmittelmoleküle fungieren, zu erhalten und kristallographisch nachzuweisen. Eine solche Situation ist in der Literatur selten zu finden^[37e, 69c].

7.2 Synthese und Charakterisierung

Aus der Reaktion von hydratisierten Metall(III)salzen (Rh, Ir) mit Amindophenolatliganden (Q_y²⁻) konnte in Acetonitril je eine Verbindung isoliert werden. Das [Ir(Q_y)₂] als Neutralverbindung ist paramagnetisch und in Acetonitril, im Gegensatz zu anderen Neutralkomplexen, gut löslich. Kristalle der Verbindung konnten erst nach mehreren Wochen bei tiefen Temperaturen (-20 °C) erhalten werden. Der Komplex ist sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff, weshalb er durch keine der gängigen Methoden, wie Säulenchromatographie, aufgearbeitet werden konnte. Die Charakterisierung des Komplexes erfolgte durch CHN-Analyse und Massenspektrometrie. Von der erhaltenen Rhodiumverbindung konnten ¹H-NMR-Spektren aufgenommen werden (Abbildung 7.2.1 – 7.2.2).

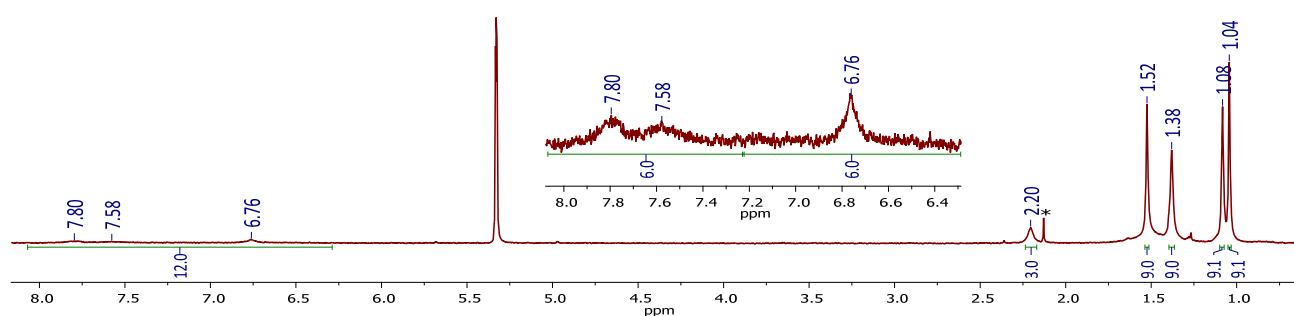


Abb. 7.2.1 ¹H-NMR-Spektrum des [Rh(Q_y)(Q_y-CH₃)] in CD₂Cl₂ bei RT (* Acetonitril).

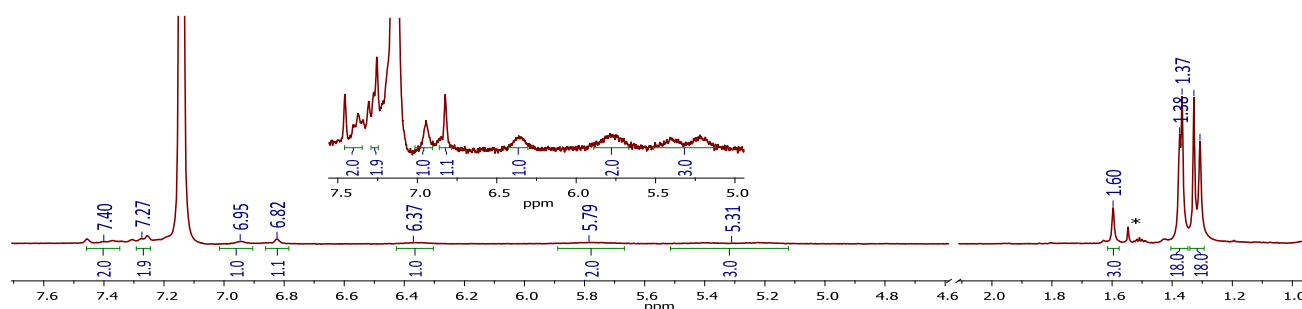


Abb. 7.2.2 ¹H-NMR-Spektrum des [Rh(Q_y)(Q_y-CH₃)] in d₆-Toluol bei RT (* Acetonitril).

Der aromatische Bereich ist schlecht aufgelöst, was für paramagnetische Anteile spricht, die durch nicht vollständige antiferromagnetische Kopplung auftreten können. Aus der Integration ist zu ersehen dass nur eine Methylthioethergruppe in der Verbindung erhalten ist. Dies konnte durch die Massenspektrometrie bestätigt werden.

7.3 Molekülstruktur

Beide Verbindungen kristallisierten im monoklinen Kristallsystem und konnten in $P2_1/c$ mit zufriedenstellenden (für [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)] bis sehr guten Werten ([Ir(Q_y)₂]) verfeinert werden. Bei [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)] (Abbildung 7.3.1) konnte an S1A keine Methylgruppe gefunden werden. Die Bindungslängenanalyse (Tabelle 7.3.1) der Rhodiumverbindung muss, aufgrund der schlechten Standardabweichungen, sehr kritisch betrachtet werden.

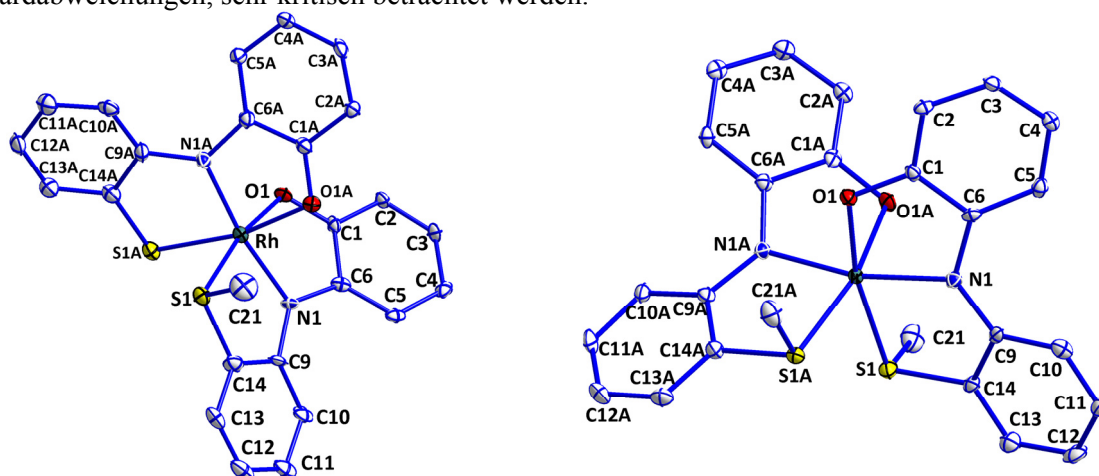


Abb. 7.3.1 Molekülstrukturen des [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)] (Gerechnet von I. Hartenbach) (links) und [Ir(Q_y)₂] (rechts) ^tBu-Gruppen aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet (Gerechnet von I. Hartenbach).

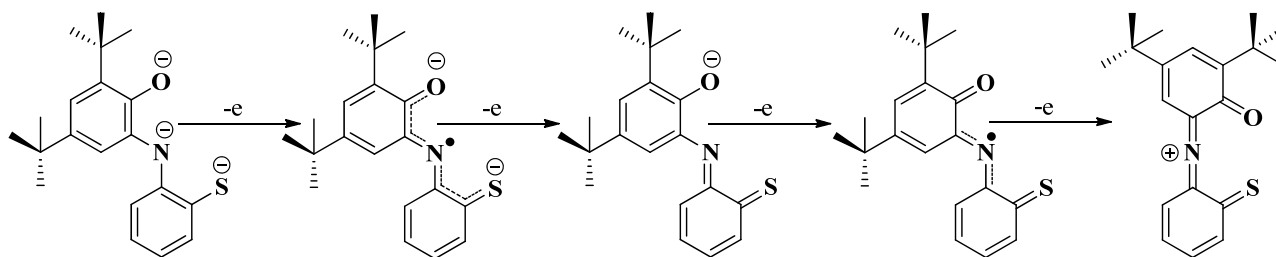
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y)]	d[Å]	[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y)]	d[Å]	[Ir(Q _y) ₂]	d[Å]	[Ir(Q _y) ₂]	d[Å]
Rh – N1	1.962(5)	Rh – N1A	1.956(5)	Ir – N1	2.001(3)	Ir – N1A	1.987(3)
Rh – O1	2.033(4)	Rh – O1A	2.049(4)	Ir – O1	2.025(2)	Ir – O1A	2.024(2)
Rh – S1	2.271(2)	Rh – S1A	2.319(2)	Ir – S1	2.294(1)	Ir – S1A	2.301(1)
O1 – C1	1.316(7)	O1A – C1A	1.330(7)	O1 – C1	1.339(4)	O1A – C1A	1.350(4)
N1 – C6	1.381(7)	N1A – C6A	1.389(7)	N1 – C6	1.380(4)	N1A – C6A	1.403(4)
N1 – C9	1.407(8)	N1A – C9A	1.394(7)	N1 – C9	1.371(4)	N1A – C9A	1.381(4)
C1 – C2	1.422(8)	C1A – C2A	1.437(8)	C1 – C2	1.415(5)	C1A – C2A	1.401(5)
C2 – C3	1.373(8)	C2A – C3A	1.383(8)	C2 – C3	1.389(5)	C2A – C3A	1.395(5)
C3 – C4	1.421(8)	C3A – C4A	1.405(8)	C3 – C4	1.403(5)	C3A – C4A	1.386(5)
C4 – C5	1.392(8)	C4A – C5A	1.387(8)	C4 – C5	1.381(5)	C4A – C5A	1.386(5)
C5 – C6	1.394(8)	C5A – C6A	1.412(8)	C5 – C6	1.406(5)	C5A – C6A	1.386(5)
C1 – C6	1.451(8)	C1A – C6A	1.429(8)	C1 – C6	1.434(5)	C1A – C6A	1.428(5)
C9 – C10	1.389(8)	C9A – C10A	1.396(9)	C9 – C10	1.411(5)	C9A – C10A	1.402(5)
C10 – C11	1.398(8)	C10A – C11A	1.378(9)	C10 – C11	1.386(5)	C10A – C11A	1.385(5)
C11 – C12	1.367(9)	C11A – C12A	1.386(8)	C11 – C12	1.390(5)	C11A – C12A	1.387(5)
C12 – C13	1.374(9)	C12A – C13A	1.374(8)	C12 – C13	1.388(6)	C12A – C13A	1.381(6)
C13 – C14	1.376(8)	C13A – C14A	1.400(7)	C13 – C14	1.388(6)	C13A – C14A	1.382(5)
C14 – C9	1.420(9)	C14A – C9A	1.432(8)	C14 – C9	1.417(5)	C14A – C9A	1.424(5)
S1 – C14	1.788(7)	S1A – C14A	1.753(6)	S1 – C14	1.785(4)	S1A – C14A	1.792(4)
S1 – C21	1.804(7)	S1A – C21A	--	S1 – C21	1.798(4)	S1A – C21A	1.807(4)

Tab. 7.3.1 Ausgesuchte Bindungslängen im Kristall des [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)] und [Ir(Q_y)₂].

[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y)]		[Ir(Q _y) ₂]	
S1 – Rh – O1	168.15(14)	S1 – Ir – O1	167.16(7)
S1A – Rh – O1A	168.46(11)	S1A – Ir – O1A	167.02(7)
N1 – Rh – N1A	170.9(2)	N1 – Ir – N1A	167.74(12)
O1 – Rh – O1A	85.12(17)	O1 – Ir – O1A	85.81(9)
S1 – Rh – S1A	85.4(6)	S1 – Ir – S1A	86.46(3)
S1 – Rh – N1	86.15(15)	S1 – Ir – N1	85.49(9)
S1A – Rh – N1	102.59(16)	S1A – Ir – N1	104.48(9)
S1A – Rh – N1A	85.78(16)	S1A – Ir – N1A	85.33(9)
S1 – Rh – N1A	97.80(15)	S1 – Ir – N1A	102.66(9)
S1A – Rh – O1	95.02(11)	S1A – Ir – O1	95.05(7)
S1 – Rh – O1A	96.78(13)	S1 – Ir – O1A	95.57(7)
O1A – Rh – N1	88.86(19)	O1A – Ir – N1	88.46(10)
O1 – Rh – N1	81.82(18)	O1 – Ir – N1	81.78(10)
O1 – Rh – N1A	94.03(19)	O1 – Ir – N1A	90.16(10)
O1A – Rh – N1A	82.67(2)	O1A – Ir – N1A	81.71(10)

Tab. 7.3.2 Ausgewählte Bindungswinkel(°) im Kristall von [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)] (links), [Ir(Q_y)₂] (rechts).

Der unveränderte Q_y-Ligand in [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)] zeigt eine leichte chinoide Variation, wobei die C1 – C6-Bindung stark aufgeweitet ist. Die C1 – O1- und C6 – N1-Bindungslängen sind charakteristisch zwischen denen einer Doppel- und einer Einfachbindung, was zur Annahme der anionischen radikalischen Semichinonatform führt. Im Vergleich dazu ist Q_y-CH₃ nicht einfach zu interpretieren. Die Abstraktion der Methylgruppe führt bei dem Liganden zu einer Erhöhung der „Redoxfreiheitsgrade“ wie in Schema 7.3.1 zu sehen ist. So kann der Ligand neben den dreifach und einfach negativ geladenen, diamagnetischen Formen die beiden paramagnetischen Formen, zweifach negativ sowie neutral, annehmen. Zusätzlich kann, zumindest theoretisch^[38, 72, 84, 86, 87], noch eine einfach kationische Form formuliert werden. Die C1A – O1A-Bindung ist stärker aufgeweitet als für einfache N,O-koordinierte Semichinonatverbindungen, jedoch ist die S1A – C14-Bindung stark verkürzt und liegt zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, die Bindungen des Stickstoffs N1A – C6A und N1A – C9A sind gleich und ebenfalls zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung angesiedelt, so dass der Ligand als (Q_y-CH₃)²⁻, mit delokalisiertem ungepaarten Elektron, formuliert werden kann. Eine chinoide Variation der Phenylringe, kann aufgrund der schlechten Standardabweichungen und der starken Aufweitung der C1A – C6A- und C9A – C14A-Bindungen, nur vermutet werden.



Schema 7.3.1 „Redoxfreiheitsgrade“ des Q_y-CH₃.

Die Elektronendichteverteilung der Rhodiumverbindung wird als [(Q_y-CH₃)²⁻Rh^{III}(Q_y•)], mit nicht vollständig antiferromagnetisch gekoppelten Elektronen, angenommen. Die Bindungslängenanalyse des [Ir(Q_y)₂]

hingegen (Tabelle 7.3.1) ist aufgrund der Standardabweichungen einfacher. Die Liganden liegen nicht in derselben Oxidationsstufe vor. Durch Röntgenbeugung am Einkristall wurde die seltene gemischtvalente Form^[37e, 69c] nachgewiesen. Ein Phenylring (*N,O*) zeigt eine starke chinoide Variation, der andere, bis auf eine stark ausgeweitete C1 – C6-Bindung, in etwa äquivalente Bindungsabstände. Auch die C – N- und C – O-Abstände sind unterschiedlich, und befinden sich bei einem Liganden klar zwischen Einfach- und Doppelbindung. Der zweite Ligand weist sehr lange C – O- und C – N-Abstände auf, wie sie für Catecholatabbindungen^[73] üblich sind. Deshalb kann die Verbindung im Festkörper als [(Q_y²⁻)Ir^{III}(Q_y^{•-})] beschrieben werden.

7.4 Elektrochemie

Die Zyklovoltammogramme wurden in Dichlormethan mit Bu₄NPF₆ als unterstützendem Elektrolyten unter Sauerstoffausschluss aufgenommen. [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)] (Abbildung 7.4.1, links) zeigt vier Eielektronenprozesse. Zwei reversible Oxidationen und zwei Reduktionen, wovon die letzte irreversibel erscheint. [Ir(Q_y)₂] (Abbildung 7.4.1, Mitte) weist ebenfalls vier Eielektronenprozesse auf, zwei reversible Oxidationen und zwei Reduktionen. Während der ersten Reduktion adsorbiert die Verbindung an der Platinoberfläche der Arbeitselektrode, was als ungewöhnlich hoher Stromfluss registriert wird. Der darauffolgende Prozess (mit veränderter Elektrodenoberfläche) erscheint wieder reversibel. Messungen mit einer Graphitarbeitselektrode zeigen keine Adsorption (Absorption 7.4.1, rechts). Die Halbstufenpotentiale und Peakpotentialabstände sind in Tabelle 7.4.1 zusammengefasst.

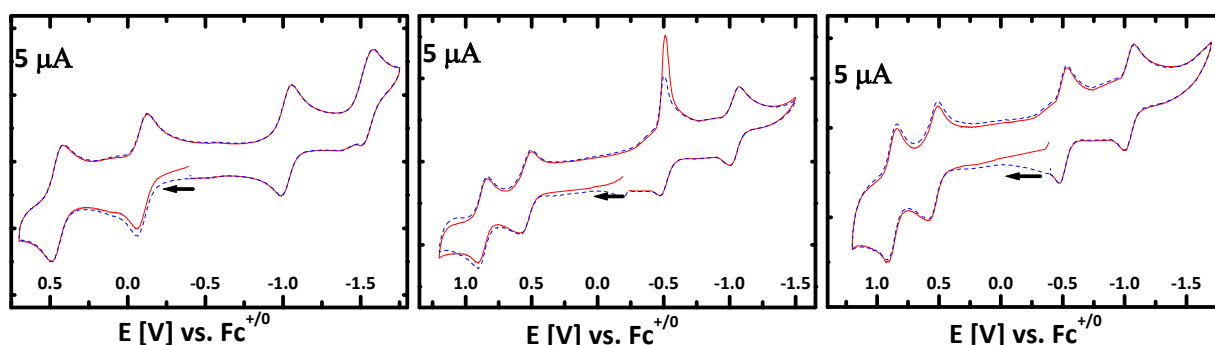


Abb. 7.4.1 Zyklovoltammogramme von [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)] (links) mit 100 mV/s, beide Zyklen ((-) erster Zyklus, (-) zweiter Zyklus); [Ir(Q_y)₂] (Mitte) mit 100 mV/s und Platinarbeitselektrode und Graphitarbeitselektrode (rechts) in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆).

		E _{1/2} [V]	ΔE [mV]
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y)]	⇌ [Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y) ⁺	0.43	60
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y) ⁺	⇌ [Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y) ²⁺	-0.10	60
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y)]	⇌ [Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y) ⁻	-1.05	60
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y) ⁻	⇌ [Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y) ²⁻	E _{pc} = -1.60	65
[Ir(Q _y) ₂]	⇌ [Ir(Q _y) ₂] ⁺	0.85	60
[Ir(Q _y) ₂] ⁺	⇌ [Ir(Q _y) ₂] ²⁺	0.48	70
[Ir(Q _y) ₂]	→ [Ir(Q _y) ₂] ⁻	E _{pc} = -0.55	50
[Ir(Q _y) ₂] ⁻	⇌ [Ir(Q _y) ₂] ²⁻	-1.03	60

Tab. 7.4.1 Halbstufenpotentiale von [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)] und [Ir(Q_y)₂] und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinarbeitselektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc^{+ / 0}.

7.5 UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie

Aufgrund der neuen, ungewöhnlichen Situation in der Rhodiumverbindung, mit den beiden unterschiedlichen Liganden ist das UV/Vis/NIR-Spektrum nicht einfach zu interpretieren (Abbildung 7.5.1). Die breite und intensive Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 1250 \text{ nm}$ mit einer Schulter bei 1000 nm ($\epsilon = 4000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ist, wie Messungen in Dichlormethan, Aceton und Toluol zeigen, nicht solvatochrom. Für andere Verbindungen mit tripodal (*N*, *O*, *S*) gebundenem Ligand in radikalischer Form, kann ebenfalls eine asymmetrische Bande bei ähnlichen Energien beobachtet und einem LMCT zugeordnet werden. Im Verlauf der ersten Oxidation verschwindet diese Bande nicht vollständig, das Maximum verschiebt sich jedoch zu höherer Energie. Die einfach kationische Verbindung zeigt einen breiten und intensiven Übergang im NIR bei 2100 nm ($\epsilon = 1500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) der für einen LLIVCT steht ($Q^{\cdot-} \rightarrow Q^{\cdot}$ oder $Q^{2\cdot-} \rightarrow Q^0$) und sich bis ins IR fortsetzt ($3000 \text{ cm}^{-1} = 3333 \text{ nm}$) (Abbildung 7.5.2).

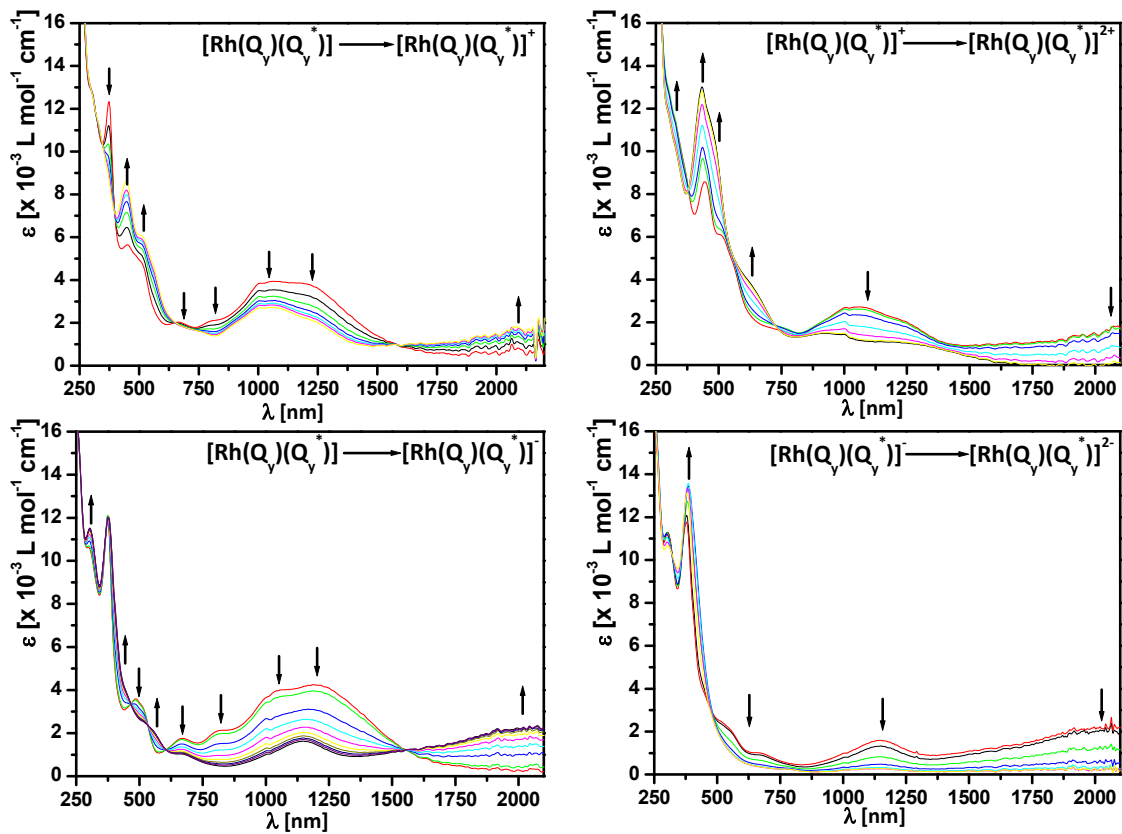


Abb. 7.5.1 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des $[\text{Rh}(\text{Q}_{y-\text{CH}_3})(\text{Q}_y)](\text{Q}_{y-\text{CH}_3})$ in der Abbildung als Q_y^{\cdot} bezeichnet), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ (Gemessen von J. Fiedler).

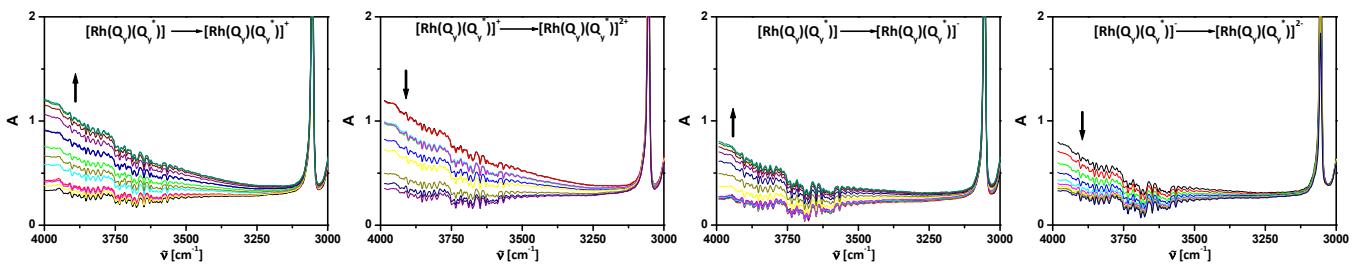


Abb. 7.5.2 Ausschnitt aus der IR-Spektroelektrochemie des $[\text{Rh}(\text{Q}_{y-\text{CH}_3})(\text{Q}_y)](\text{Q}_{y-\text{CH}_3})$ (Q_{y-CH_3} in der Abbildung als Q_y^{\cdot} bezeichnet), ($2500 \text{ nm} - 3333 \text{ nm}$), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$.

Aufgrund der höheren negativen Ladung wird die Oxidation am Q_y-CH₃ stattfinden. Das Erscheinen einer Bande bei 450 nm ($\epsilon = 8000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) spricht für die Bildung des Chinons (Q_y-CH₃)[•]. Der Übergang wird im Verlauf der zweiten Oxidation intensiver. Der langwellige Übergang bei 2100 nm verschwindet wieder vollständig. Die asymmetrische Bande bei 1000 nm verschwindet nicht vollständig, somit kann sie keinen HOMO – LUMO Übergang darstellen. Im Verlauf der ersten Reduktion zeigt sich wieder ein LLIVCT im NIR bei 2100 nm ($\epsilon = 2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Q^{3•-} → Q^{•-} oder Q^{2•-} → Q^{2••-}), der sich ebenfalls bis in den IR-Bereich fortsetzt. Die Absorption bei 1250 nm reduziert sich und es bleibt eine kleine symmetrische Bande bei 1150 nm ($\epsilon = 1800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bestehen. Durch die zweite Reduktion, die mit dem Zerfall der Verbindung einhergeht, sind oberhalb von 500 nm keine Banden mehr zu erkennen.

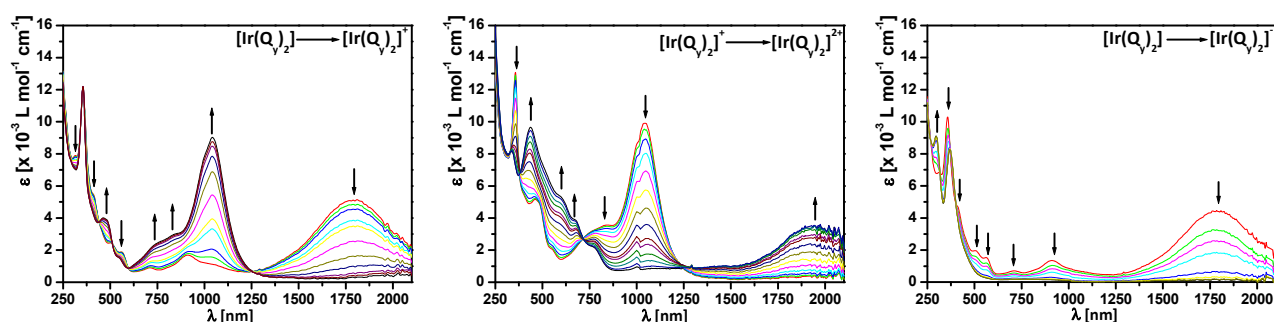


Abb. 7.5.3 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des [Ir(Q_y)₂], gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆ (Gemessen von J. Fiedler).

n	λ_{max} [nm] ($\times 10^{-3} \epsilon$ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y) ²⁺	320sh(11.5), 430(13), 475sh(11), 650(3.8), 980(1.6), 1310(1)
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y) ¹⁺	450(8.3), 520sh(6), 750sh(1.8), 1050(3), 1270sh(2), 2100(1.5)
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y)]	300sh(10.8), 370(12.2), 450(5.6), 515sh(9.8), 675(2), 820(2), 1020(4), 1225(4)
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y) ¹⁻	300sh(10.6), 370(12), 450sh(4), 540sh(2.3), 670(1), 1150(1.8), 2100(2)
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y) ²⁻	300(11), 300(14)
[Ir(Q _y) ₂] ²⁺	330(8), 440(9.8), 600sh(5.3), 680sh(4), 780sh(2.2), 1950(3.6)
[Ir(Q _y) ₂] ¹⁺	350(12), 465(4), 490sh(4), 550sh(1.8), 730sh(2.2), 840sh(3), 1050(9)
[Ir(Q _y) ₂]	315(7.9), 350(12), 410sh(5.4), 520sh(2.5), 570sh(2), 710(1), 910(1.8), 1060sh(1), 1800(5)
[Ir(Q _y) ₂] ¹⁻	300(9), 370(8)

Tab. 7.5.1 Absorptionswellenlängen der Rhodium- und Iridiumverbindungen und der elektrochemisch erzeugten ionischen Spezies. Gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆.

Der neutrale Komplex [Ir(Q_y)₂] (Abbildung 7.5.3) weist im NIR einen LLIVCT (Q^{2•-} → Q^{•-}) bei 1800 nm ($\epsilon = 5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf, der im Verlauf der ersten Oxidation verschwindet. Dafür entsteht eine neue, intensive Bande bei 1050 nm ($\epsilon = 9000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), der einen LLCT (Q^{•-} → Q^{••-}) darstellen könnte. Durch die zweite Oxidation (Abbildung 7.5.3) erscheint bei 1950 nm wiederum ein LLIVCT ($\epsilon = 3600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Q^{•-} → Q⁰), zusätzlich ist bei 440 nm ($\epsilon = 9800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) eine intensive Bande zu beobachten. Durch die erste Reduktion (Abbildung 7.5.3, rechts) verschwinden alle Übergänge über 500 nm. Vermutlich spielen hier Adsorptionseffekte am Platinnetz der OTTLE^[64]-Zelle eine Rolle, da eine zweite Reduktion durch die UV/Vis/NIR-Spektroskopie nicht beobachtet werden konnte. Die Absorptionsmaxima sowie ihre Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 7.5.1 zusammengefasst.

7.6 X- und Q-Band-ESR-Spektroskopie

Von [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)]⁺ und [Ir(Q_y)₂] konnten sowohl X- wie Q-Band-ESR-Spektren aufgenommen werden. Dabei zeigt das [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)]⁺ (Abbildung 7.6.1, links) bei Raumtemperatur ein hyperfein aufgespaltetes isotropes Signal ($g = 1.995$) und [Ir(Q_y)₂] ($g = 1.991$) ein unaufgelöstes isotropes Signal (Abbildung 7.6.2, links). Bei 110 K erhält man für [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)]⁺ ein rhombisches Signal ($g_1 = 2.010$, $g_2 = 2.003$ und $g_3 = 1.981$) mit geringer Metallbeteiligung am SOMO (Abbildung 7.6.1, Mitte). Durch Reduktion wurde selbst bei 110 K kein Signal erhalten. Das [Ir(Q_y)₂] zeigt bei tiefen Temperaturen eine Anisotropie ($g_1 = 2.069$, $g_2 = 1.986$ und $g_3 = 1.930$) (Abbildung 7.6.2 Mitte) welche bei 5 K mit Hilfe der Q-Band-ESR-Spektroskopie besser verdeutlicht werden konnte (Abbildung 7.6.2, rechts).

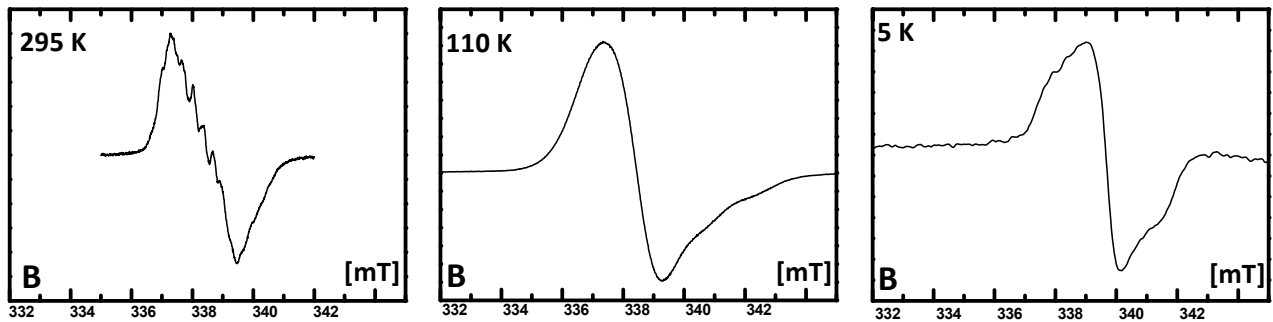


Abb. 7.6.1 X-Band-ESR-Spektroskopie von [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)]⁺ bei Raumtemperatur (links), 110 K (Mitte) und Q-Band-ESR-Spektroskopie bei 5 K (rechts) (Gemessen von B. Sarkar) in CH₂Cl₂.

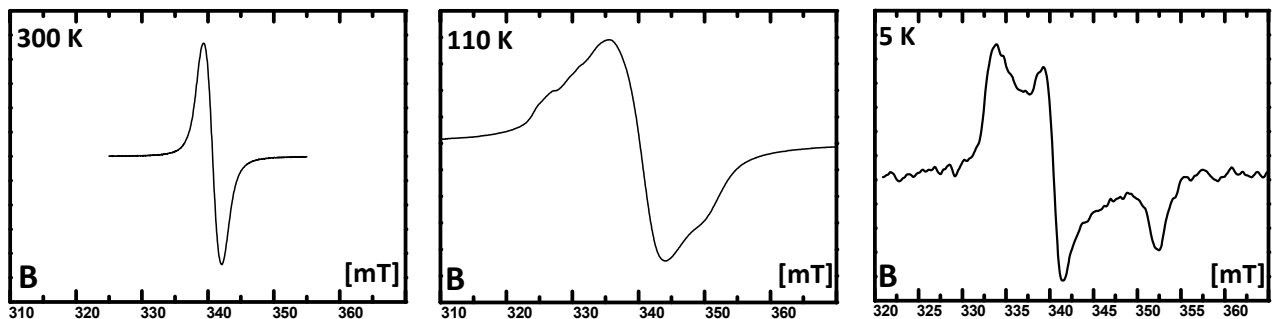


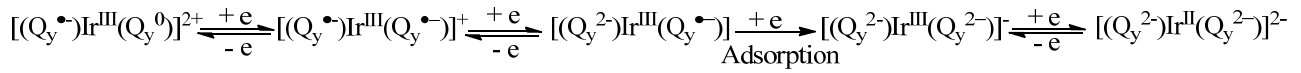
Abb. 7.6.2 X-Band-ESR-Spektroskopie von [Ir(Q_y)₂] bei Raumtemperatur (links), 110 K (Mitte) und Q-Band-ESR-Spektroskopie bei 5 K (rechts) (Gemessen von B. Sarkar) in CH₂Cl₂.

	295 K	110 K				
	$g^=$	$g_x^=$	$g_y^=$	$g_z^=$	$\Delta g^=$	$g_{iso}^=$
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y)] ⁻	nb	nb	nb	nb	--	--
[Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y)] ⁺	1.995	2.019	2.003	1.970	0.049	1.997
[Ir(Q _y) ₂]	1.991	2.069	1.986	1.936	0.133	1.997

Tab. 7.6.1 g -Werte, Aufgenommen in CH₂Cl₂ mit Bu₄NPF₆, Platinelektrode (nb = nicht beobachtet).

7.7 Zusammenfassung

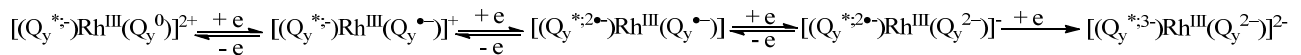
Das [Ir(Q_y)₂] konnte als neutrale gemischtvalente Spezies erhalten werden. Dies wurde nicht nur mithilfe der Molekülstruktur sondern auch durch die UV/Vis/NIR-Spektroskopie, die eine intensive Bande bei 1800 nm aufweist, bestätigt. Die X-Band-ESR-Spektroskopie der neutralen Spezies zeigen einen großteils auf dem Liganden zentrierten Spin. Q-Band-ESR-Spektroskopie weist auf einen geringen Metallanteil am SOMO hin.



Schema 7.7.1 Redoxschema des [Ir(Q_y)₂].

Die Oxidationsprozesse verlaufen reversibel und ligandenzentriert wie durch die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie gezeigt werden konnte, ebenso der erste Reduktionsprozess, wobei sich, wie das Zyklovoltammogramm zeigt, die Verbindung an der Platinelektrode abscheidet, die zweite reversible Reduktion muss im Anschluss metallzentriert zu Ir^{II} verlaufen. An einer Arbeitselektrode aus Graphit zeigt die Verbindung keine Adsorption während der ersten Reduktion. Das Potential der zweiten Reduktion ist im Vergleich zu Messungen mit einer Platinelektrode nicht verändert.

Durch die Reaktion von RhCl₃ x 3 H₂O und H₂Q_y in Acetonitril, spaltet ein Ligand eine Methylgruppe ab, was nicht nur durch die Molekülstruktur sondern ebenfalls durch Massenspektrometrie sowie ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Wie dies mechanistisch verläuft ist unklar. Die erhaltene Verbindung ist diamagnetisch, wobei die antiferromagnetische Kopplung zwischen den Liganden nicht zu 100 % besteht. Aufgrund des neu entstandenen Liganden ist die Zuordnung der Redoxprozesse nicht trivial. Dass alle Elektronentransferprozesse ligandenzentriert verlaufen, konnte durch die UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie gezeigt werden.



Schema 7.7.2 Redoxschema des [Rh(Q_y-CH₃)(Q_y)] (Q_y-CH₃ in der Abbildung als Q_y^{*} bezeichnet).

Kapitel 8

Bis- und Tris-Chinon-Komplexe des Osmiums mit Q_y und Q_x

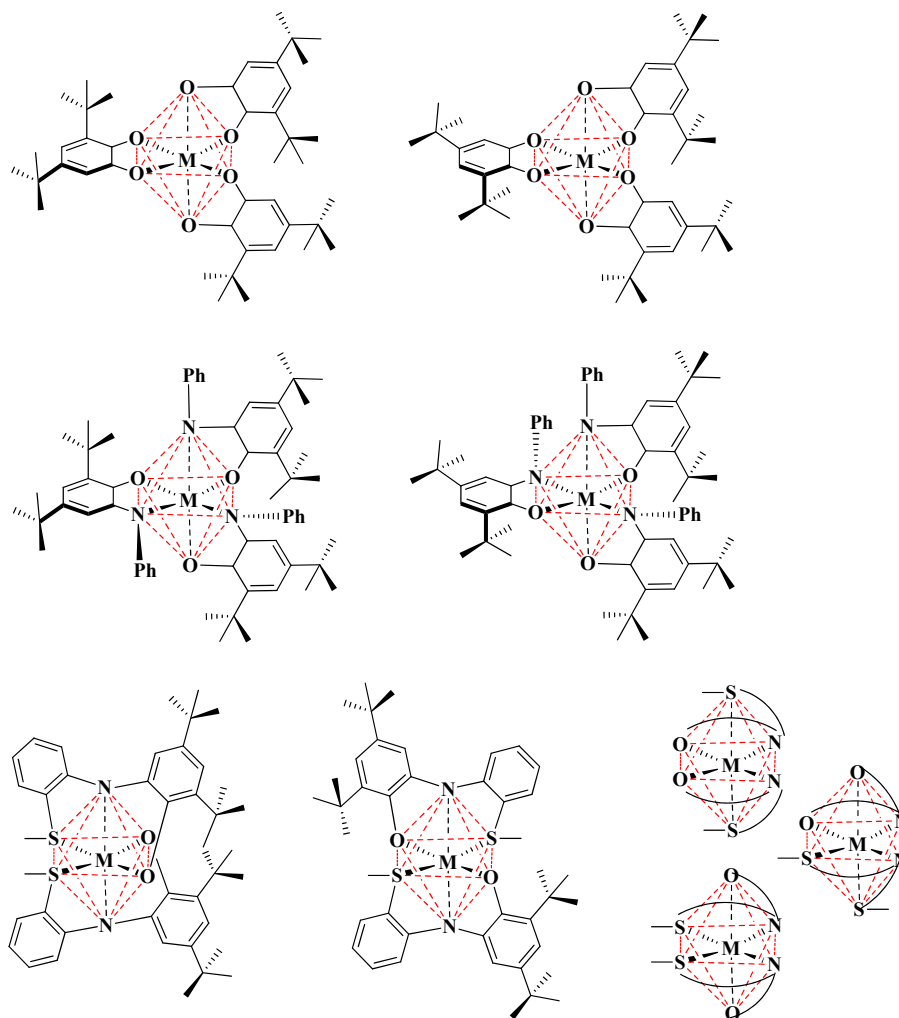
8.1 Allgemeines

Eine früher häufig verwendete Nachweisreaktion für Osmiumtetroxid beziehungsweise für *cis*-ständige Hydroxygruppen (wie in *o*-Catechole) war die Reaktion dieser beiden Komponenten unter Bildung einer tiefblauen Lösung^[74]. Die intensive Farbe der gebildeten Komplexverbindung geht vermutlich auf einen Ladungstransfer vom Liganden zum elektronenarmen Osmiumkation^[74] zurück (LMCT). Die Ladungsverteilung in Trisdioxolenosmiumkomplexen wurde lange Zeit im Sinne einer Triscatecholatverbindung^[75] [Os^{VI}(Q²⁻)₃] (Q = 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon) angenommen. Erst Bhattacharya^[36b, 36d] et al. konnten durch Röntgenbeugung an Einkristallen bei tieferen Temperaturen diese Vermutung modifizieren. Durch ihre Analyse beschrieben sie die Verbindung zwischen [Os^{III}(Q⁺)₃] und [Os^{VI}(Q²⁻)₃] liegend. Komplexe mit chinoiden Liganden zeigen eine bemerkenswerte Mischung der Grenzorbitale von Metall und Ligand^[60, 111], dies kann dazu führen, dass die genaue Bestimmung der Oxidationsstufen, wie im Beispiel des [Os(Q)₃] nicht einfach durchzuführen ist. Neben den hier neu beschriebenen Verbindungen [Os(Q_y)₂] und [Os(Q_x)₃] werden die elektrochemischen und spektroskopischen Daten des [Ru(Q_y)₂]^[76] und [Ru(Q_x)₃]^[77] miteinbezogen, um einen Vergleich zwischen Osmium- und Rutheniumverbindungen darstellen zu können.

8.2 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese beider Osmiumverbindungen [Os(Q_y)₂] und [Os(Q_x)₃] wurde in Acetonitril mit Triethylamin als Base durchgeführt, in dem die erhaltenen neutralen Komplexe nur in geringem Umfang löslich sind. Die Reinigung der neutralen Verbindungen von ionischen Nebenprodukten und Verunreinigungen wie Triethylaminohydrochlorid erfolgte durch ihre Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Die erhaltenen Verbindungen [Os(Q_y)₂] und [Os(Q_x)₃] konnten über *CHN*-Analyse, Massenspektrometrie und ¹H-NMR-Spektroskopie (Abbildung 8.2.1 und 8.2.2) eindeutig charakterisiert werden. Durch Säulenchromatographie mit Dichlormethan/Acetonitril (100/1) über Kieselgel oder neutralem Aluminiumoxid konnten keine zufriedenstellenden Elementaranalysen und somit für Spektroskopie und Elektrochemie ausreichend reine Verbindungen erhalten werden. Dies lag vermutlich an nicht vollständig abgetrennten Ligandenvorläufern (H₂Q_y bzw. H₂Q_x), wie aus der ¹H-NMR-Spektroskopie ersichtlich, und teilweise gelöstem Säulenmaterial. Die in Schema 8.2.1 abgebildeten Isomere unterscheiden sich in ihrer Symmetrie und somit unter anderem in der Gestalt der ¹H-NMR-Spektren. Für die Verbindungen der Form [M(Q)₃] können zwei mögliche Isomere vorliegen, das *cis*-Isomer (*facial*) mit einer C₃-Achse, in dem für die sechs ^tButylgruppen nur zwei Signale zeigen dürfen. Ebenfalls bilden die zwei Phenylprotonen je zwei Dupletts. Das meridionale Isomer hingegen (*trans*) besitzt nur eine Identität (C₁-Achse), und somit sollten sich alle sechs Signale der ^tButylgruppe

zumindest leicht unterscheiden, dasselbe gilt dementsprechend für die Phenylprotonen am Ring. Isomere der Form [M(Q_x)₃] sollten dasselbe unterschiedliche Verhalten zeigen, jedoch ist aufgrund der erhöhten Anzahl an Ringprotonen die Situation im aromatischen Bereich unübersichtlicher. Für Verbindungen der Form [M(Q_y)₂] sind mehr als zwei Isomere denkbar, jedoch sind Verbindungen mit *cis*-ständigen Stickstoffatomen aufgrund des dazu sehr kleinen C-N-C-Winkels unwahrscheinlich. Somit sind nur zwei Isomere, mit *trans*-ständigen Stickstoffatomen möglich. Aufgrund der Symmetrien (C₂-Achse bzw. Inversionszentrum) sollten beide Isomere das selbe Set an Signalen (zwei Singulets für die ^tButylgruppen, ein Singulett für die Methylprotonen der Thioether und sechs Signale für die Ringprotonen) aufweisen und sind somit durch das ¹H-NMR-Spektrum nicht von einander zu unterscheiden.

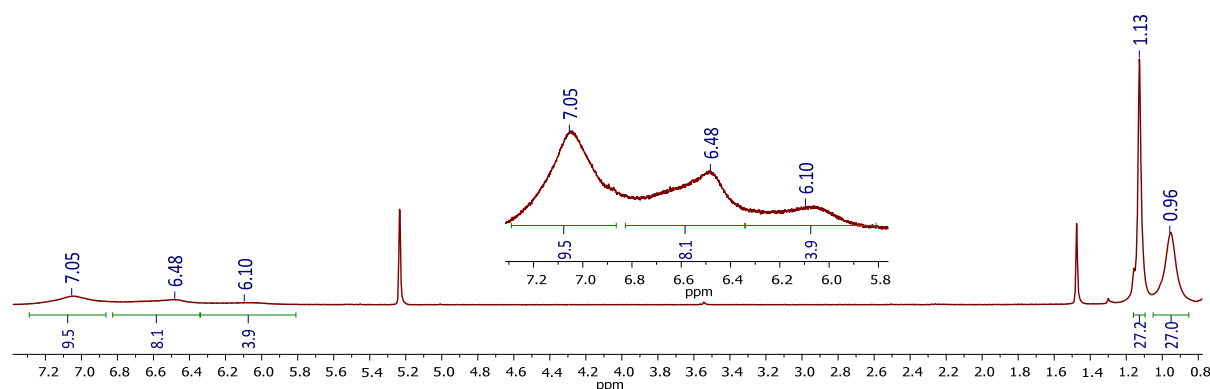
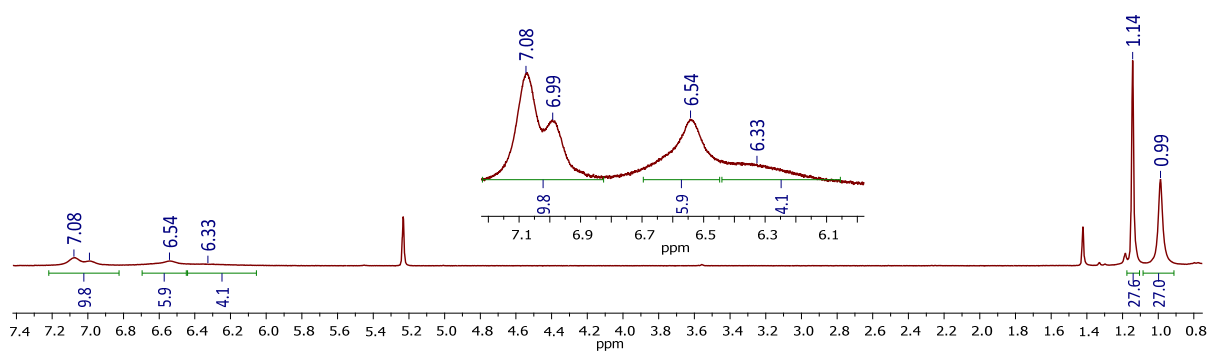


Schema 8.2.1 Mögliche Isomere: [M(Q)₃] (oben) links faciales Isomer (*cis* mit C₂-Symmetrieachse) und rechts meridionales Isomer (*trans* mit C₁-Symmetrie); [M(Q_x)₃] (Mitte) links faciales Isomer und rechts meridionales Isomer; [M(Q_y)₂] (unten) mit *trans*-ständigen Stickstoffdonoren, *cis*-ständigen Sauerstoff- und Schwefeldonoren (C₂-Symmetrieachse), das Zentralmetall wird meridional (äquatorial) von den Liganden umgeben (links); gleiche Donoratome in *Trans*stellung (facial) (Inversionszentrum) (Mitte); unwahrscheinliche Anordnungen mit *cis*-ständigen Stickstoffatomen (rechts). [M = Ru, Os].

Für [Ru(Q)₃]^[26b] wurden 8 Singulets für die ^tButylgruppen sowie 8 Dubletts für die Ringprotonen beobachtet. Aufgrund von Intensitätsunterschieden konnten zwei Ringprotonensignale dem C₃-*cis*-Isomer zugeordnet werden, die sechs anderen gehören zu dem C₁-*trans*-Isomer, das Isomerenverhältnis wurde nicht explizit beschrieben liegt aber nahe bei 2 zu 3 (C₃ zu C₁). Für [Ru(Q_x)₃]^[77] wurde ein Set mit fünf Singulets

in der aliphatischen Region beschrieben, wobei eines doppelte Intensität aufweist. Die Ringprotonen sind wie beschrieben nicht bzw. nur schwierig zuzuordnen. Jedoch spricht alles für das Vorliegen des reinen meridionalen (C₁) Isomers. [Os(Q₃)₃]^[26b] zeigt bei Raumtemperatur je zwei Singulets im aliphatischen und zwei Dupletts im aromatischen Bereich, was auf das C₃-*cis*-Isomer hindeutet. Durch temperaturabhängige Messungen zeigten Batteracharya et al. dass sich unterhalb -52°C das *c*₁-*trans*-Isomer bildet. Sie erklärten dies über einen Ray-Dutt-Mechanismus. Bei -85°C ist in etwa noch 5 % des *cis*-Isomers vorhanden. Bei -52°C fanden sie eine *Transracemisierung*, die sie nach einem von Bailar entdeckten Mechanismus erklärten.

[Os(Q_x)₃] weist bei Raumtemperatur zwei Signale für die ^tButylgruppen, im aliphatischen Bereich auf, die dem C₃-*cis*-Isomer zugeordnet werden können (Abbildung 8.2.1). Dies ist aufgrund der im Bezug zur ¹H-NMR-Zeitskala schnellen Isomerisierung bei Raumtemperatur zu begründen. Die Ringprotonen hingegen sind nicht eindeutig zu bestimmen, die Signale sind im Gegensatz zu [Os(Q₃)₃], bei dem bei Raumtemperatur zwei Singulets zu beobachten sind, breit und unaufgelöst. Durch Messungen bei tieferen Temperaturen kann eine Koaleszens der Signale beobachtet werden, jedoch bleiben die Signale der Ringprotonen breit und unaufgelöst, was eventuell auf Tripletts oder noch höher angeregte Zustände des diamagnetischen Grundzustandes zurückzuführen ist. Die Singulets des aliphatischen Bereichs hingegen spalten schon bei 7°C auf. Bei -33°C ist ein Set von sechs Signalen für die ^tButylgruppen (Abbildung 8.2.2) zu beobachten. Das *cis*-Isomer ist nicht mehr zu beobachten.



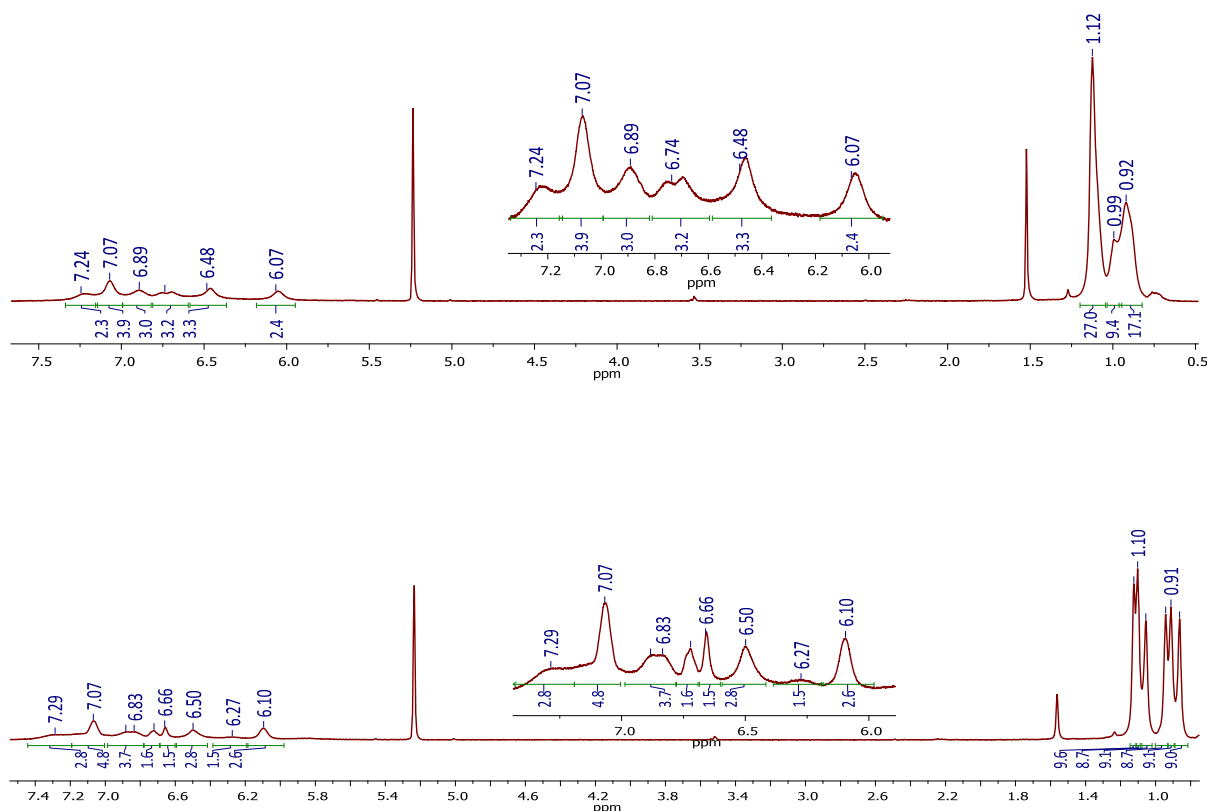


Abb. 8.2.1 ¹H-NMR-Spektren des [Os(Q_x)₃] bei 300 K (oben), 280 K (zweites), 260 K (drittes) und 240 K (unten) gemessen in CD₂Cl₂, mit vergrößertem Ausschnitt des aromatischen Bereiches (Phenylprotonen) (Signal bei ca. 1.5 ppm = Aceton).

Die Isomerisierung scheint wieder über einen Ray-Dutt-Mechanismus (Schema 8.2.1, unten) zu verlaufen, wohingegen die Racemerisierung nach Bailar (Schema 8.2.1, oben) durch die breiten Ringprotonensignale nicht beobachtet werden kann. Aufgrund der höheren Übergangstemperatur der *N,O*-koordinierten Verbindung ist der trigonal-prismatische Übergangszustand instabiler, da energetisch höher gelegen, dies mag aufgrund des sterischen Anspruchs der Phenylreste zustande kommen.

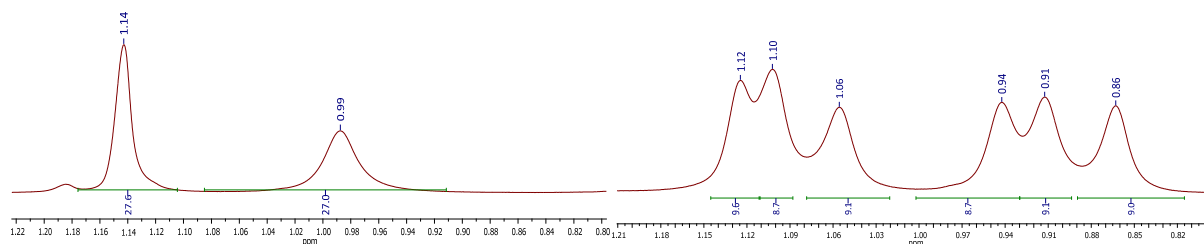


Abb. 8.2.2 Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren des [Os(Q_x)₃] (aliphatischer Bereich) bei 300 K (links) und 240 K (rechts) gemessen in CD₂Cl₂.

Das ¹H-NMR-Spektrum des [Os(Q_y)₂] zeigt gut aufgelöste Signale, was mit dem Diamagnetismus der Verbindung einhergeht (Abbildung 8.2.3). Im aliphatischen Bereich sind zwei Singulett für die ^tButylgruppen und ein Singulett bei 2.43 ppm für die Methylgruppen der Thioether sichtbar. Im aromatischen Bereich sind sechs Signale, die je zwei Protonen entsprechen, auszumachen. Die Dupletts bei δ = 6.97 und 7.21 mit Kopplungskonstanten von J = 2.5 Hz sind einer ⁴J-Kopplung, zwischen den Protonen

des Amidophenolatringes, zuzuordnen. Die vier weiteren Signale (zwei Dupletts und zwei Triplets) können somit dem thioethersubstituierten Phenylring zugeordnet werden. Die räumliche Anordnung des Osmiumkomplexes kann durch das ¹H-NMR-Spektrum nicht eindeutig bestimmt werden, da sowohl das C₂-Isomer wie auch das Isomer mit Inversionszentrum ein solches Spektrum erzeugen könnten.

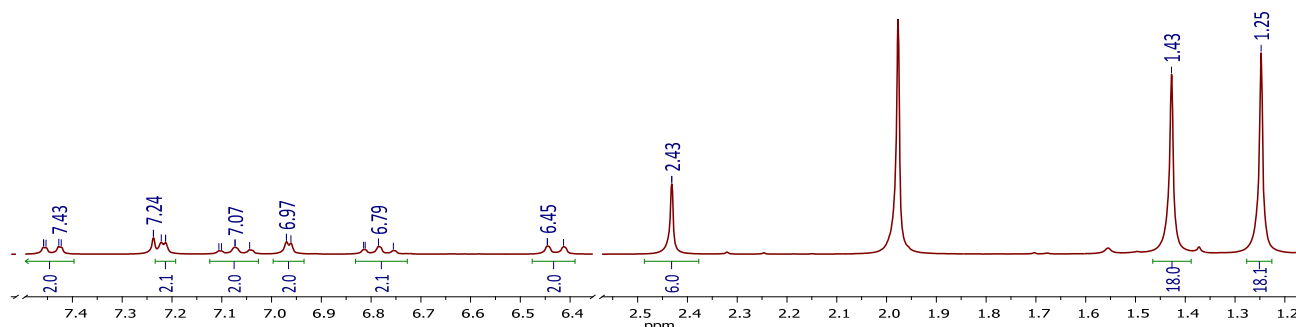


Abb. 8.2.3 ¹H-NMR-Spektrum von [Os(Q_y)₂] in d₆-Aceton bei Raumtemperatur.

Die IR-Spektren^[36b] von [Ru(Q)₃] und [Os(Q)₃] weisen bei 1155 cm⁻¹ (Ru) und 1158 cm⁻¹ (Os) eine stark dominierende, asymmetrische Bande auf, die sich bei [Os(Q_x)₃] bei 1154 cm⁻¹ wiederfindet (Abbildung 8.2.3). [Os(Q_y)₂] hingegen zeigt kein solches schwingungsspektroskopisches Verhalten (Abbildung 8.2.4). Dies kann darauf hindeuten, dass die elektronische Konfiguration der beiden Verbindungen [Ru(Q)₃] und [Os(Q)₃] ähnlich zu der des [Os(Q_x)₃] ist, jedoch zu [Os(Q_y)₂] vollständig unterschiedlich ist.

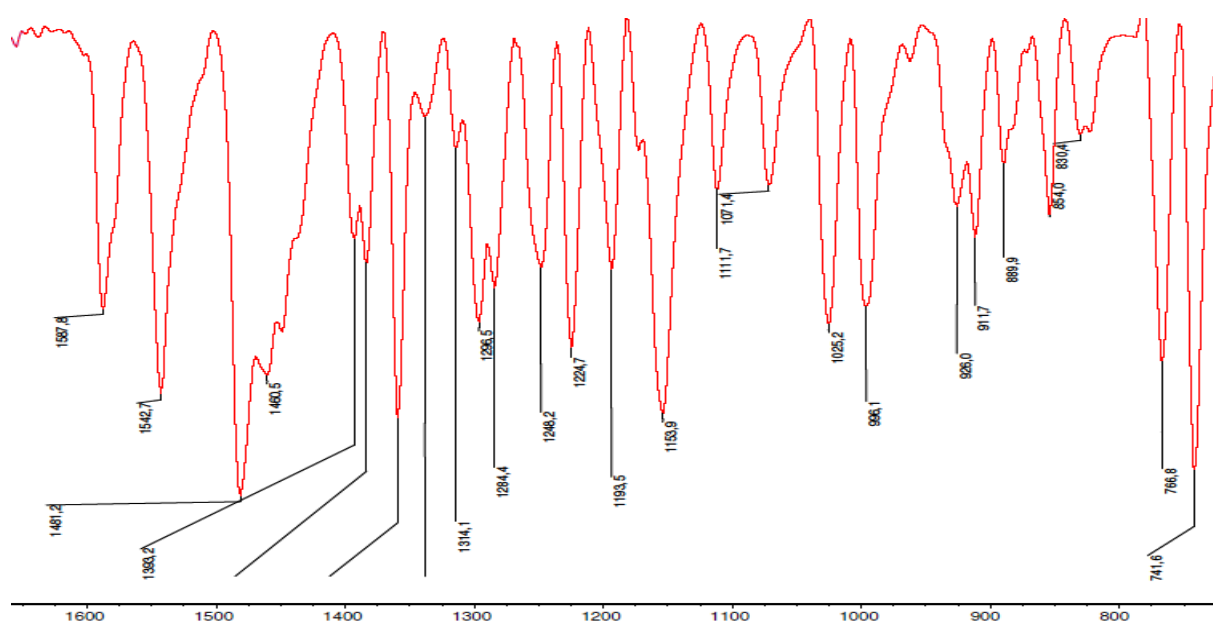


Abb. 8.2.3 Ausschnitt des IR-Spektrums des [Os(Q_x)₃] (Feststoff) im Bereich zwischen 700 – 1650 cm⁻¹.

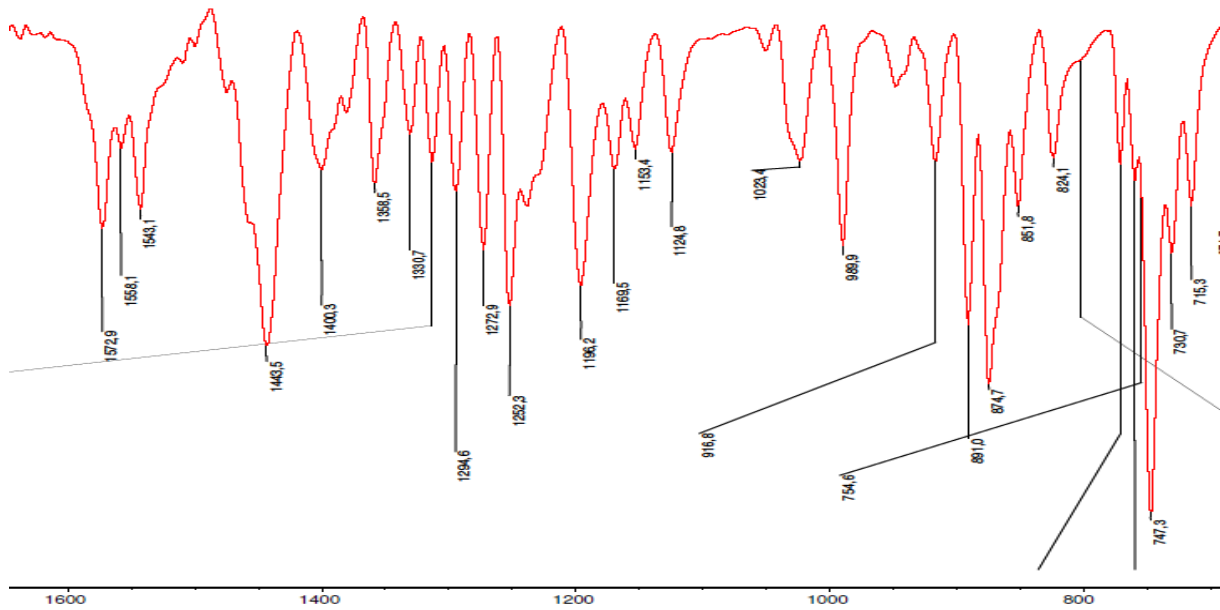


Abb. 8.2.4 Ausschnitt des IR-Spektrums des [Os(Q_y)₂] (Feststoff) im Bereich zwischen 700 – 1650 cm⁻¹.

8.3 Molekülstruktur

Molekülstrukturen mit guter Qualität konnten von beiden Osmiumverbindungen erhalten werden. [Os(Q_y)₂] kristallisiert monoklin, die Struktur konnte in $P2_1/c$ mit zwei Molekülen Dichlormethan pro Formeleinheit gelöst werden. [Os(Q_y)₂] ist isostrukturell zu [Ru(Q_y)₂], wie es sich, unter anderem, in den Zelldimensionen (a,b,c) ausdrückt (Anhang A). Das [Ru(Q_y)₂]^[76] wurde ebenfalls in $P2_1/c$ verfeinert. Die Lösungsmittelmoleküle wurden aufgrund von starker Fehlordnung mit dem Platon-Programmpaket verdichtet. Wie durch die Molekülstruktur des [Os(Q_y)₂] ersichtlich ist, liegt die Verbindung in C₂-Symmetrie, mit *cis*-ständigen Sauerstoff- und Schwefelatomen vor (Abbildung 8.3.1).

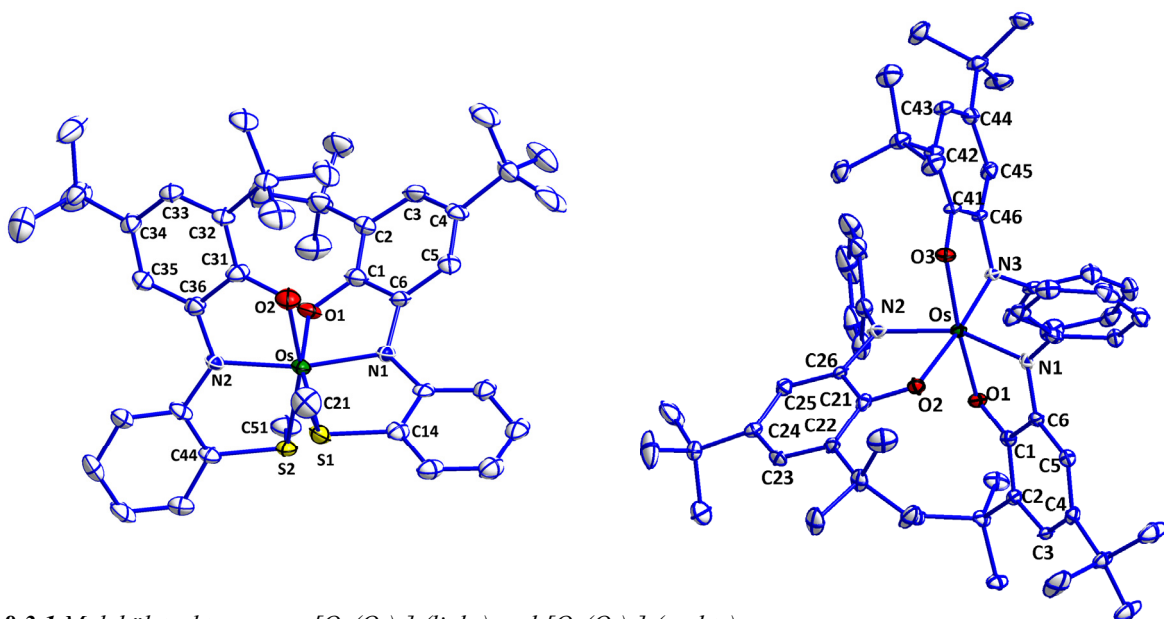


Abb. 8.3.1 Molekülstrukturen von [Os(Q_y)₂] (links) und [Os(Q_x)₃] (rechts).

Des Weiteren zeigt [Os(Q_y)₂] eine verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung um das Osmium. Die Bindungslängenanalyse von [Os(Q_y)₂] und [Ru(Q_y)₂] ergibt nur eine geringe „chinoide“ Alternanz der Bindungslängen (Tabelle 8.3.1). Die C-C-Abstände im Phenylring liegen zwischen denen einer Einfach- und Doppelbindung, das System kann als aromatisch delokalisiert angesehen werden. Die O-C und N-C Bindungen sind lang und können als Einfachbindungen angesehen werden, somit liegen in beiden Verbindungen die Liganden, zumindest im Festkörper, als Catecholat und das Zentralmetall in Oxidationsstufe +IV vor.

[Os(Q_x)₃] kristallisiert orthorhombisch, die Struktur konnte in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ gelöst werden (Anhang A). Ein Vergleich zu [Ru(Q_x)₃] konnte aufgrund der fehlenden Daten der Rutheniumverbindung nicht vorgenommen werden. Wie bereits [Os(Q₃)^[36b]] kristallisiert die Verbindung, verzerrt oktaedrisch, in der *trans*-Konfiguration. Dies deutet auf Isomerisierungsgleichgewichte in Lösung hin. Für die Oxidationsstufenkombination des [Os(Q_x)₃] ergibt sich folgende Situation: Die Phenylringe zeigen eine „chinoide“ Variation der Bindungslängen. Die C2 – C3-, C4 – C5-, C22 – C23-, C24 – C25-, C42 – C43- und C44 – C45-Abstände sind verkürzt, die Werte entsprechen einer Doppelbindung (Tabelle 8.3.1). Die C-O- und C-N- Bindungslängen liegen zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung, daher kann davon ausgegangen werden, dass alle drei Liganden in der Iminosemichinonato-Radikalform vorliegen. Die Verzerrung der beiden Verbindungen [Os(Q_y)₂] und [Os(Q_x)₃] vom idealen Oktaeder lässt sich durch die Bisswinkel der Chelatliganden erklären. Der *N,O*-Winkel eines Liganden liegt im Bereich zwischen 75° und 81° (Tabelle 8.3.2).

[Os(Q _y) ₂]	d[Å]	[Ru(Q _y) ₂] ^[76]	d[Å]	[Os(Q _x) ₃]	d[Å]
Os – N1	1.984(4)	Ru – N1	1.977(2)	Os – N1	1.986(3)
Os – N2	1.988(5)	Ru – N2	1.983(2)	Os – N2	2.024(3)
Os – O1	2.014(4)	Ru – O1	2.024(2)	Os – N3	1.940(3)
Os – O2	2.040(4)	Ru – O2	2.017(2)	Os – O1	1.994(2)
Os – S1	2.328(2)	Ru – S1	2.339(8)	Os – O2	2.027(2)
Os – S2	2.341(2)	Ru – S2	2.341(8)	Os – O3	2.026(2)
O1 – C1	1.333(7)	O1 – C1	1.325(3)	O1 – C1	1.323(4)
O2 – C31	1.334(7)	O2 – C31	1.329(3)	O2 – C21	1.315(4)
N1 – C6	1.413(7)	N1 – C6	1.394(3)	O3 – C41	1.330(4)
N2 – C36	1.400(7)	N2 – C36	1.395(3)	N1 – C6	1.385(4)
C1 – C2	1.425(7)	C1 – C2	1.415(4)	N2 – C26	1.376(4)
C2 – C3	1.412(8)	C2 – C3	1.389(4)	N3 – C46	1.390(4)
C3 – C4	1.408(9)	C3 – C4	1.417(4)	C1 – C2	1.423(4)
C4 – C5	1.385(8)	C4 – C5	1.395(4)	C2 – C3	1.379(5)
C5 – C6	1.408(8)	C5 – C6	1.404(4)	C3 – C4	1.417(5)
C1 – C6	1.441(8)	C1 – C6	1.448(4)	C4 – C5	1.376(5)
C31 – C32	1.423(7)	C31 – C32	1.428(4)	C5 – C6	1.411(5)
C32 – C33	1.388(8)	C32 – C33	1.396(4)	C6 – C1	1.413(5)
C33 – C34	1.411(8)	C33 – C34	1.417(4)	C21 – C22	1.411(5)
C34 – C35	1.392(8)	C34 – C35	1.384(4)	C22 – C23	1.382(5)
C35 – C36	1.398(8)	C35 – C36	1.412(4)	C23 – C24	1.415(5)
C31 – C36	1.423(8)	C31 – C36	1.431(4)	C24 – C25	1.371(5)
S1 – C14	1.791(6)	S1 – C14	1.799(3)	C25 – C26	1.412(4)
S1 – C21	1.826(7)	S1 – C21	1.828(3)	C26 – C21	1.415(5)
S2 – C44	1.801(6)	S2 – C44	1.797(3)	C41 – C42	1.423(4)
S2 – C51	1.815(7)	S2 – C51	1.820(4)	C42 – C43	1.387(5)
				C43 – C44	1.415(5)
				C44 – C45	1.380(4)
				C45 – C46	1.403(4)
				C46 – C41	1.403(4)

Tab. 8.3.1 Ausgesuchte Bindungslängen im Kristall des [Os(Q_y)₂], [Ru(Q_y)₂]^[76] und [Os(Q_x)₃] in Ångström.

[Os(Q _y) ₂]		[Os(Q _x) ₃]	
S1 – Os – O1	163.87(12)	N1 – Os – N2	156.45(10)
S2 – Os – O2	163.14(12)	O1 – Os – O3	174.11(8)
N1 – Os – N2	167.56(17)	O2 – Os – N3	175.27(10)
O1 – Os – O2	88.69(17)	N1 – Os – O1	79.75(10)
S1 – Os – S2	85.74(6)	N2 – Os – O2	76.89(10)
S1 – Os – N1	106.85(13)	N3 – Os – O3	78.75(9)
S2 – Os – N1	83.75(13)	O3 – Os – N2	93.19(9)
S2 – Os – N2	83.72(13)	O2 – Os – N1	81.64(10)
S1 – Os – N2	103.95(13)	N1 – Os – N3	102.90(11)
S2 – Os – O1	95.08(12)	O1 – Os – N3	95.59(9)
S1 – Os – O2	95.17(13)	O1 – Os – N2	79.75(10)
O2 – Os – N1	89.97(17)	O1 – Os – O2	86.44(9)
O1 – Os – N1	80.59(17)	O2 – Os – N1	81.63(10)
O1 – Os – N2	92.13(17)	O3 – Os – N1	95.53(8)
O2 – Os – N2	79.71(17)	N2 – Os – N3	98.83(11)

Tab. 8.3.2 Ausgewählte Bindungswinkel(°) im Kristall von [Os(Q_y)₂] (links), [Os(Q_x)₃] (rechts).

Die beiden Verbindungen [Os(Q_y)₂] und [Ru(Q_y)₂] konnten durch DFT-Rechnungen simuliert werden. Die DFT-optimierten Bindungslängen^[79] und -winkel (Tabelle 8.8.3) des [Ru(Q_y)₂] und [Os(Q_y)₂] bestätigen die experimentellen Ergebnisse und konnten bis auf 0.02 Å reproduziert werden.

Bindungslängen	M = Ru		M = Os	
	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.
M-O1	2.024(2)	2.019	2.014(7)	2.014
M-N1	1.977(2)	1.983	1.984(7)	1.980
M-S1	2.339(2)	2.361	2.328(2)	2.344
M-O2	2.017(2)	2.019	2.040(4)	2.014
M-N2	1.983(2)	1.983	1.988(5)	1.980
M-S2	2.340(2)	2.361	2.341(2)	2.344
C1-O1	1.325(3)	1.314	1.333(7)	1.321
C6-N1	1.394(3)	1.376	1.413(7)	1.385
C1-C2	1.415(4)	1.415	1.408(8)	1.410
C2-C3	1.389(4)	1.384	1.412(8)	1.388
C3-C4	1.417(4)	1.411	1.411(8)	1.408
C4-C5	1.395(4)	1.385	1.385(8)	1.388
C5-C6	1.404(4)	1.409	1.408(8)	1.405
C6-C1	1.448(4)	1.431	1.441(8)	1.424
C31-O2	1.329(3)	1.314	1.334(7)	1.321
C36-N2	1.395(3)	1.376	1.400(7)	1.385
C31-C32	1.428(4)	1.415	1.423(8)	1.410
C32-C33	1.396(4)	1.384	1.388(8)	1.388
C33-C34	1.417(4)	1.411	1.411(8)	1.408
C34-C35	1.384(4)	1.385	1.392(8)	1.388
C35-C36	1.412(4)	1.409	1.398(8)	1.405
C31-C36	1.431(4)	1.431	1.424(8)	1.424

Tab. 8.3.3 Vergleich ausgesuchter Bindungslängen mit durch DFT-Rechnungen erhaltenen Werten.

8.4 Elektrochemie

Die Zyklovoltammogramme der Verbindungen wurden in Dichlormethan aufgenommen, mit Bu₄NPF₆ als unterstützendem Elektrolyten. [Os(Q_y)₂] zeigt eine reversible Reduktion und eine reversible Oxidation, die zweite Oxidation erscheint im Zyklovoltammogramm ebenfalls reversibel (Abbildung 8.4.1). Aus dem differenziell gepulsten Voltammogramm (Abbildung 8.4.2) ist zu sehen, dass die zweite Oxidation bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten ein breiteres Signal liefert als die anderen beiden Elektronentransferprozesse. [Ru(Q_y)₂] zeigt zwei Oxidationen und zwei Reduktionen, wobei die zweite Elektronenaufnahme bei sehr negativen Potentialen liegt. [Os(Q_x)₃] weist insgesamt vier Eielektronenprozesse auf wovon beide Oxidationen und Reduktionen vollständig reversibel verlaufen (Abbildung 8.4.1). [Os(Q_x)₃] und [Ru(Q_x)₃] zeigt zu [Os(Q)₃] und [Ru(Q)₃] eine erleichterte Oxidation und erschwerte Reduktion was in einem höherem HOMO – LUMO-Abstand der Verbindungen begründet liegt. Dies ist durch die erhöhte Elektronendichte des Q_x^{•-} im Vergleich zu Q^{•-} begründet.

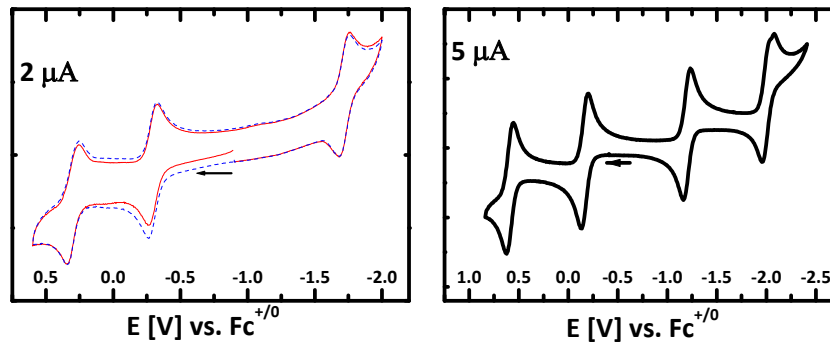


Abb. 8.4.1 Zyklovoltammogramme in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆) von [Os(Q_y)₂] (links) mit 100 mV/s beide Zyklen (–) erster Zyklus, (–) zweiter Zyklus (links); [Os(Q_x)₃] (rechts) mit 100 mV/s.

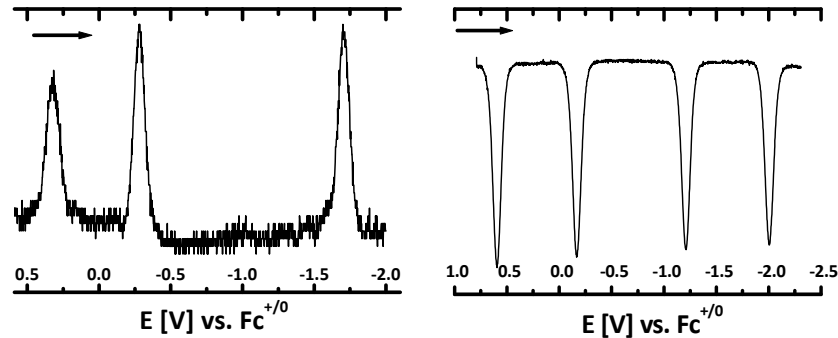


Abb. 8.4.2 Differenziell gepulstes Voltammogramm in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆) von [Os(Q_y)₂] (links) und [Os(Q_x)₃] (rechts) mit 100 mV/s.

		E _{1/2} [V]	ΔE [mV]
[Os(Q _y) ₂] ⁺	↔ [Os(Q _y) ₂] ²⁺	0.35	65
[Os(Q _y) ₂]	↔ [Os(Q _y) ₂] ⁺	-0.25	70
[Os(Q _y) ₂]	↔ [Os(Q _y) ₂] ⁻	-1.70	70
[Ru(Q _y) ₂] ⁺	↔ [Ru(Q _y) ₂] ²⁺	0.30	70
[Ru(Q _y) ₂]	↔ [Ru(Q _y) ₂] ⁺	-0.35	70
[Ru(Q _y) ₂]	↔ [Ru(Q _y) ₂] ⁻	-1.50	70
[Ru(Q _y) ₂] ⁻	↔ [Ru(Q _y) ₂] ²⁻	-2.20	70
[Os(Q _x) ₃] ⁺	↔ [Os(Q _x) ₃] ²⁺	0.60	60
[Os(Q _x) ₃]	↔ [Os(Q _x) ₃] ⁺	-0.16	60
[Os(Q _x) ₃]	↔ [Os(Q _x) ₃] ⁻	-1.00	60
[Os(Q _x) ₃] ⁻	↔ [Os(Q _x) ₃] ²⁻	-2.00	60
[Ru(Q _x) ₃] ⁺	↔ [Ru(Q _x) ₃] ²⁺	0.40	
[Ru(Q _x) ₃]	↔ [Ru(Q _x) ₃] ⁺	-0.30	
[Ru(Q _x) ₃]	↔ [Ru(Q _x) ₃] ⁻	-1.14	
[Ru(Q _x) ₃] ⁻	↔ [Ru(Q _x) ₃] ²⁻	-1.91	
[Os(Q) ₃] ⁺	↔ [Os(Q) ₃] ²⁺	1.20	
[Os(Q) ₃]	↔ [Os(Q) ₃] ⁺	0.50	
[Os(Q) ₃]	↔ [Os(Q) ₃] ⁻	-0.45	
[Os(Q) ₃] ⁻	↔ [Os(Q) ₃] ²⁻	-1.20	
[Ru(Q) ₃] ⁺	↔ [Ru(Q) ₃] ²⁺	0.95	
[Ru(Q) ₃]	↔ [Ru(Q) ₃] ⁺	0.35	
[Ru(Q) ₃]	↔ [Ru(Q) ₃] ⁻	-0.50	
[Ru(Q) ₃] ⁻	↔ [Ru(Q) ₃] ²⁻	-1.15	

Tab. 8.4.1 Halbstufenpotentiale der verschiedenen Osmium- und Rutheniumverbindungen und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen (Q = 3,5-Di-tert-butylcatechol). [Ru(Q_y)₂] : Li^[70]; [Ru(Q_x)₃] : Li^[77]; [Os(Q)₃] und [Ru(Q)₃] : Li^[77]. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinarbeits Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc⁺⁰.

8.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis/NIR-Spektren von [Os(Q_y)₂] und [Ru(Q_y)₂] sind nahezu identisch, sie weisen drei intensive Absorptionen im Vis/NIR-Bereich auf (Abbildung 8.5.1). Die Rutheniumverbindung zeigt Banden bei 540 nm ($\epsilon = 4000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 790 nm ($\epsilon = 3800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 1130 nm ($\epsilon = 8500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), das Osmiumanalogon bei 490 nm ($\epsilon = 3250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 660 nm ($\epsilon = 5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 910 nm ($\epsilon = 4500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die als LMCT-Übergänge vom elektronenreichen Liganden zum Zentralmetall aufgefasst werden können. Die Blauverschiebung des höheren Homologen ist berichtet^[74] und spiegelt die größere Aufspaltung der Orbitalenergien durch die 5d⁴-konfigurierten Metallkationen wider. Die Absorptionsmaxima konnten durch DFT-Rechnungen für die neutralen Verbindungen [Ru(Q_y)₂] und [Os(Q_y)₂] gut wiedergegeben werden (Tabelle 8.5.1, Tabelle 8.5.2, Abbildung 8.5.2). Entsprechend ersichtlich ist, dass die Bande des [Os(Q_y)₂] bei $\lambda_{\text{max.}} = 914 \text{ nm}$ zum Hauptteil dem HOMO – LUMO – Übergang zugeordnet ist, und somit einen LMCT darstellt. Die Banden mit höheren Energien sind ebenfalls LMCTs und durch Übergänge aus energetisch tiefer liegenden, besetzten Molekülorbitalen (HOMO-3 und HOMO-4) in das LUMO zu erklären. Die aus den HOMO-1 und HOMO-2 stammenden Übergänge in das LUMO stellen Ligandenfeldbanden (d-d) dar und sind für sich, aufgrund der zu geringen Absorption, nicht beobachtbar. Für [Ru(Q_y)₂] gilt Analoges. Die Rechnungen geben die Blauverschiebung bei der Osmium- im Vergleich zur Rutheniumverbindung richtig wieder. Die Grenzorbitalsituation ist in Tabelle 8.5.1 und 8.5.2 sowie Abbildung 8.5.2 dargestellt.

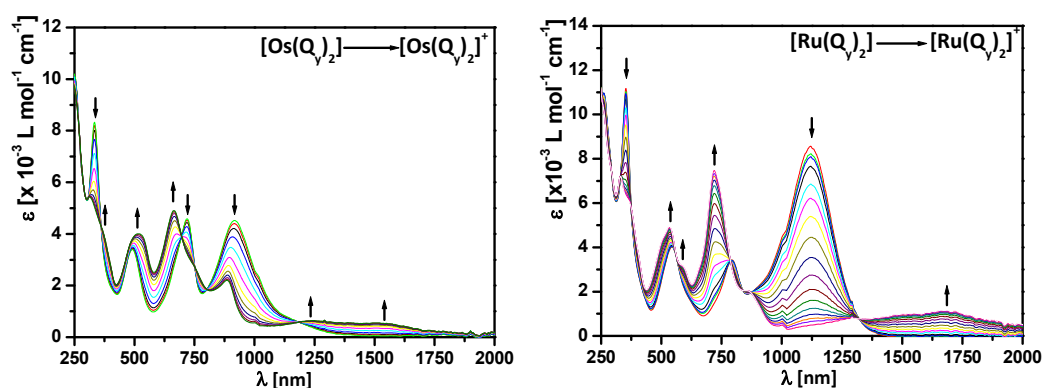


Abb. 8.5.1 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie für die erste Oxidation von [Os(Q_y)₂] (links) und für die erste Oxidation des [Ru(Q_y)₂] (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆ (Gemessen von J. Fiedler).

Zustand	Hauptcharakter (in %)	Rechnung		Experiment
		Übergangsenergie ^a	Oszillatorst.	$\lambda_{\text{max}}(10^3) \epsilon \square$
a ¹ A	60 (HOMO→LUMO); 31 (HOMO-2→LUMO)	1.32 (939)	0.107	914 (7900)
b ¹ A	91 (HOMO-1→LUMO)	1.40 (887)	0.014	nb
c ¹ A	66 (HOMO-2→LUMO); 31 (HOMO→LUMO)	1.85 (669)	0.240	720 (8000)
d ¹ A	90 (HOMO-3→LUMO)	2.67 (464)	0.130	492 (5500)
e ¹ A	63 (HOMO-4→LUMO); 28 (HOMO-5→LUMO)	2.70 (459)	0.093	nb
f ¹ A	41(HOMO→LUMO+6); 40(HOMO→LUMO+4)	3.91 (317)	0.364	335 (14000)

Tab. 8.5.1 Ausgewählte, durch G03/PBE0/CPCM-Rechnungen erhaltene, erlaubte TD-DFT-Singulett-Übergänge für [Os(Q_y)₂]; ^a [eV] und in Klammer [nm].

Zustand	Hauptcharakter (in %)	Rechnung		Experiment
		Übergangsen. ^a	Oszillatorst.	$\lambda_{\max}(10^3) \epsilon$
a ¹ A	77 (HOMO→LUMO); 11 (HOMO-2→LUMO)	1.23 (1009)	0.183	1119 (5500)
b ¹ A	86 (HOMO-1→LUMO)	1.39 (892)	0.019	nb
c ¹ A	65 (HOMO-2→LUMO); 22 (HOMO→LUMO)	1.74 (713)	0.123	790 (9600)
d ¹ A	71(HOMO-3→LUMO)	2.47 (502)	0.114	539 (15600)
e ¹ A	44 (HOMO-4→LUMO); 41 (HOMO-5→LUMO)	2.56 (485)	0.099	nb
f ¹ A	47(HOMO→LUMO+5); 27(HOMO→LUMO+4)	3.75 (330)	0.313	347 (14100)

Tab. 8.5.2 Ausgewählte, durch G03/PBE0/CPCM-Rechnungen erhaltene, erlaubte TD-DFT-Singulett-Übergänge für [Ru(Q_y)₂]; ^a [eV] und in Klammer [nm].

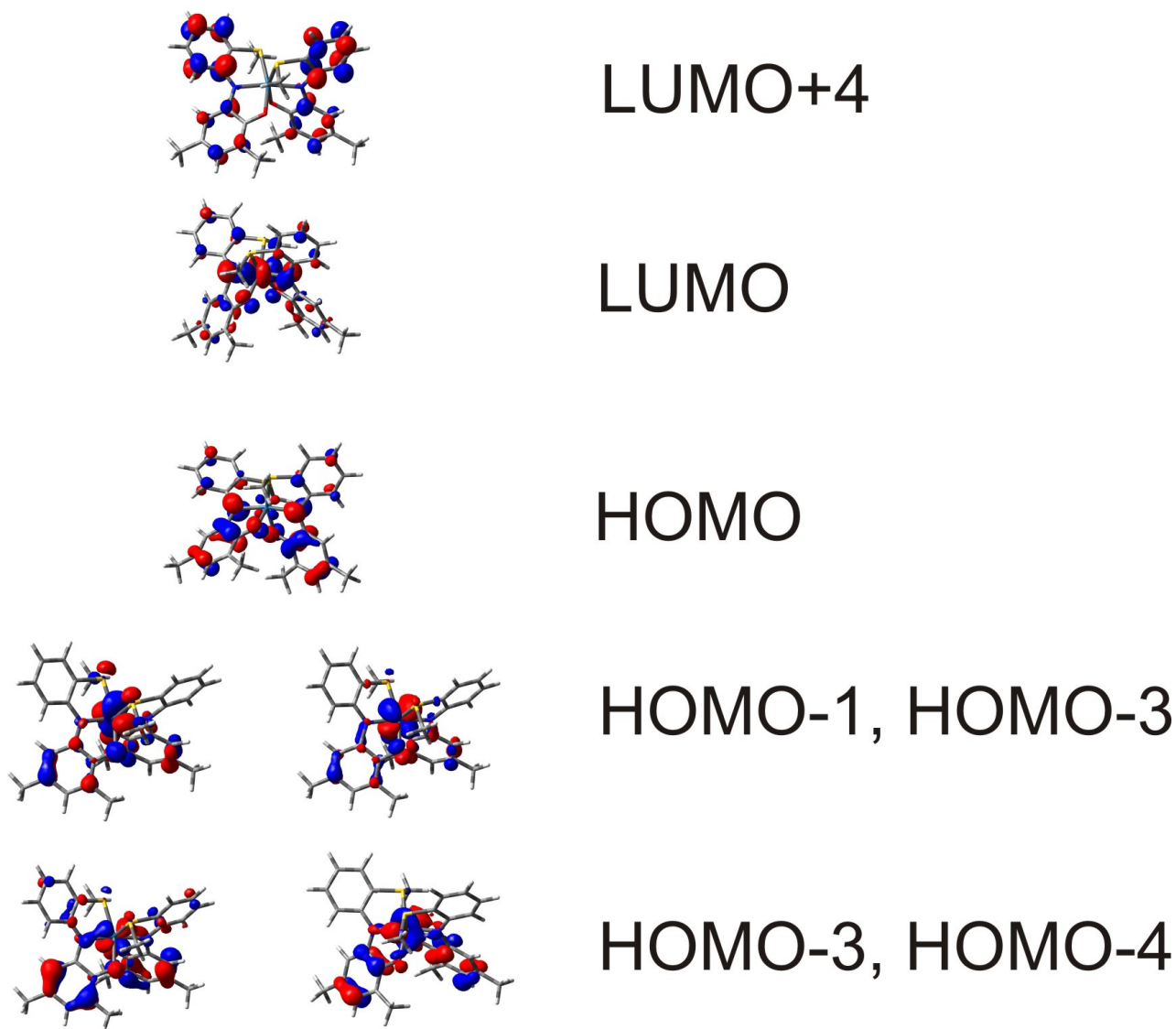


Abb. 8.5.2 Graphische Darstellung der Grenzorbitale des [Os(Q_y)₂] (Angefertigt von S. Zalis).

Nach der ersten Oxidation (Abbildung 8.5.3) kann im langwelligen Bereich eine breite und intensive Bande bei ca. 1600 nm beobachtet werden, die im [(Q_y^{•+})Os^{IV}(Q_y²⁻)]⁺ für einen LLIVCT (Catecholat zum Semichinonat) steht. Des Weiteren kann eine Intensivierung und leichte Blauverschiebung des LMCT bei 720 nm für die Ruthenium- und bei 660 nm für die Osmiumverbindung festgestellt werden. Nach der zweiten Oxidation sind über 1000 nm keine intensiven Banden mehr feststellbar. Die Spektren werden von einer Bande bei 680 nm ($\epsilon = 8000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für [Ru(Q_y)₂]²⁺ und 575 nm ($\epsilon = 8500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für

[Os(Q_y)₂]²⁺ dominiert, was aufgrund der elektronischen Situation für einen LMCT spricht. Die erste Reduktion ist für beide Verbindungen schwierig zu interpretieren. Aufgrund der aus der Molekülstruktur erhaltenen Oxidationsstufenverteilung [(Q_y²⁻)M^{IV}(Q_y²⁻)] müsste die Reduktion metallzentriert zu M^{III} verlaufen. Die breite Bande bei 1300 nm ($\epsilon = 1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) könnte einen LLCT des [(Q_y²⁻)Os^{III}(Q_y²⁻)] darstellen (Abbildung 8.5.4). Durch die zweite Reduktion ändert sich das Spektrum des [Ru(Q_y)₂]²⁻ im Vergleich zu dem des [Ru(Q_y)₂] nur geringfügig (Abbildung 8.5.4).

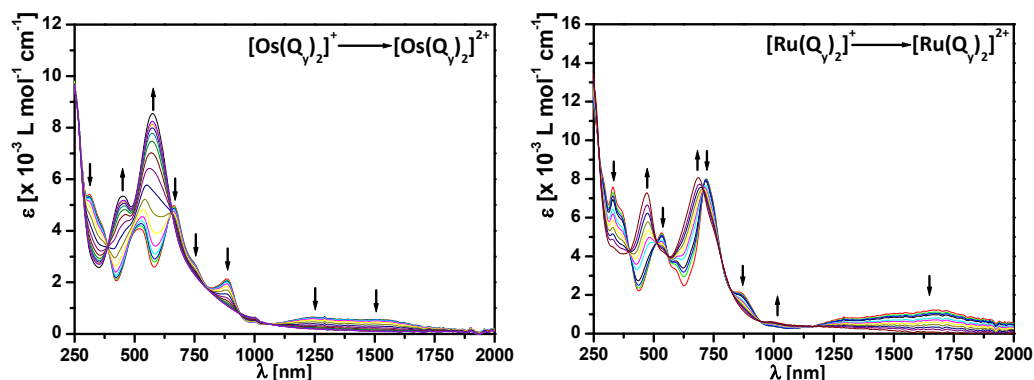


Abb. 8.5.3 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie für die zweite Oxidation des [Os(Q_y)₂] (links) und für die zweite Oxidation des [Ru(Q_y)₂] (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆ (Gemessen von J. Fiedler).

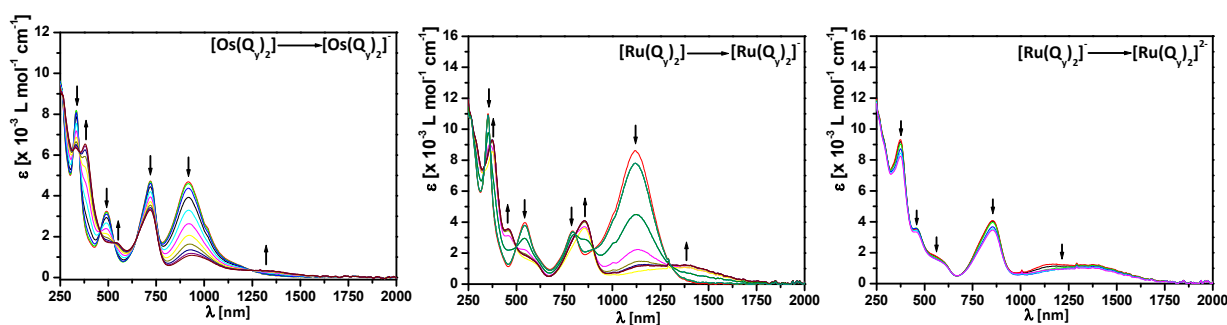


Abb. 8.5.4 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie für die erste Reduktion von [Os(Q_y)₂] (links), erste Reduktion von [Ru(Q_y)₂] (Mitte) und die zweite Reduktion von [Ru(Q_y)₂] (Mitte); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆ (Gemessen von J. Fiedler).

Die angeregten Zustände der ionischen Verbindungen [Os(Q_y)₂]ⁿ und [Ru(Q_y)₂]ⁿ (mit n = ±1 und ±2) konnte gleichfalls mit guten Ergebnissen^[80] simuliert werden (Abbildung 8.5.3). Wie die DFT-Rechnungen bestätigen, wird durch die Oxidation ein Elektron aus einem Molekülorbital eines Liganden entfernt, durch Reduktion wird Spindichte teilweise dem Metall zugeführt.

	λ_{\max} [nm] ($10^3 \epsilon$, $M^{-1} \text{cm}^{-1}$) / (Oszillatorstärke)
[Os(Q _y) ₂] exp.	330(9), 490(3.7), 720(5), 920(5)
[Os(Q _y) ₂] ber.	317 (0.364) 459 (0.093), 464 (0.130), 669 (0.240), 887 (0.014), 939 (0.107)
[Os(Q _y) ₂] ⁺ exp.	312(5.8), 365(sh), 520(4.5), 660(5.4), 750(sh), 885(2.3), 1400(0.6)
[Os(Q _y) ₂] ⁺ ber.	456 (0.125) 498 (0.058) 600 (0.277), 817 (0.024), 889 (0.011), 1012 (0.019), 1261 (0.023), 1531 (0.009)
[Os(Q _y) ₂] ²⁺ exp.	450(6.1), 580(9.8), 990 (0.6)
[Os(Q _y) ₂] ²⁺ ber.	461 (0.051), 478 (0.033), 480 (0.084), 590 (0.418) 692 (0.039), 824 (0.026), 1004 (0.011) 1450 (0.015)
[Os(Q _y) ₂] exp.	330(7.9), 385(8.1), 540(2), 715(3.9), 950 (1.2), 1375 (0.4)
[Os(Q _y) ₂] ber.	372 (0.053), 421 (0.051), 435 (0.039), 511 (0.024), 528 (0.012) 694 (0.153), 1096 (0.003), 1223 (0.023)

Tab. 8.5.3 Experimentelle und durch G03/PBE0/CPCM-Rechnungen erhaltene Übergänge für [Os(Q_y)₂]ⁿ.

	λ_{\max} [nm] ($10^3 \epsilon$, $M^{-1} \text{cm}^{-1}$) / (Oszillatorstärke)
[Ru(Q _y) ₂] exp.	350(16.2), 545(5.8), 790(4.9), 1120(12.4)
[Ru(Q _y) ₂] ber.	330 (0.313) 485 (0.099), 502 (0.114), 713 (0.123), 892 (0.019), 1009 (0.182)
[Ru(Q _y) ₂] ⁺ exp.	330(10.4), 530(7.2), 580(sh), 720(11.0), 850(sh), 1700(1.2)
[Ru(Q _y) ₂] ⁺ ber.	471 (0.083) 493 (0.077), 570 (0.192), 745 (0.008), 883 (0.046), 904 (0.041), 1227 (0.010), 1379 (0.049)
[Ru(Q _y) ₂] ²⁺ exp.	470(10.9), 680(11.6)
[Ru(Q _y) ₂] ²⁺ ber.	461 (0.051), 478 (0.033), 480 (0.084), 590 (0.418) 692 (0.039), 824 (0.026), 1004 (0.011) 1124 (0.023)
[Ru(Q _y) ₂] exp.	370(13.4), 455(5.2), 855(5.8), 1400(2.6)
[Ru(Q _y) ₂] ber.	372 (0.053), 421 (0.051), 435 (0.039), 511 (0.024), 528 (0.012) 694 (0.153), 1096 (0.003), 1223 (0.023)
[Ru(Q _y) ₂] ² exp.	370(13.0), 455(4.3), 855(5.0), 1400(2.3)
[Ru(Q _y) ₂] ² ber.	372 (0.053), 421 (0.051), 435 (0.039), 511 (0.024), 528 (0.012) 694 (0.153), 1096 (0.003), 1223 (0.023)

Tab. 8.5.4 Experimentelle und durch G03/PBE0/CPCM-Rechnungen erhaltene Übergänge für [Ru(Q_y)₂]ⁿ.

Die Banden im UV/Vis/NIR-Spektrum des [Os(Q_x)₃] (Abbildung 8.5.5) sind im Vergleich zu denen des [Ru(Q_x)₃] in Richtung höherer Energie verschoben (Blauverschiebung). Nach der ersten Oxidation sind sehr schwache, wenig intensive Banden im NIR bei 1900 nm ($\epsilon = 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auszumachen, die nicht untypisch für schwach interagierende redox-aktive Liganden in unterschiedlichen Oxidationstufen sind^[26d, 78], wie es für [Os^{III}(Q_x[•])₂(Q_x⁰)]⁺ der Fall ist. Eine weitere Möglichkeit sind entsprechend verbotene d-d-Übergänge des Os^{III}, die gleichfalls nur sehr geringe Intensitäten aufweisen können. Die zweite Oxidation verläuft vermutlich wieder ligandenzentriert und führt zu [Os^{III}(Q_x[•])(Q_x⁰)₂]²⁺, was durch eine Intensivierung der Bande um 510 nm ($\epsilon = 11000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die als Chinonbande identifiziert werden könnte, angezeigt wird (Abbildung 8.5.5). Durch die erste Reduktion, die vermutlich wieder am Liganden stattfindet verläuft,

bleibt eine sehr wenig intensive Bande über 1000 nm bestehen, die im Verlauf der zweiten Reduktion vollständig verschwindet (Abbildung 8.5.6). Eine intensive Bande für [Os^{III}(Q_x)₃]⁻ ist bei 625 nm ($\epsilon = 4000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten. Im Verlauf der zweiten Reduktion verringert sich die Intensität der Bande und bleibt bei 630 nm ($\epsilon = 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bestehen. Ob hier [Os^{III}(Q_x⁻)(Q_x²⁻)₂]²⁻ oder [Os^{IV}(Q_x²⁻)₃]²⁻ vorliegt, kann aus den Daten nicht eindeutig belegt werden.

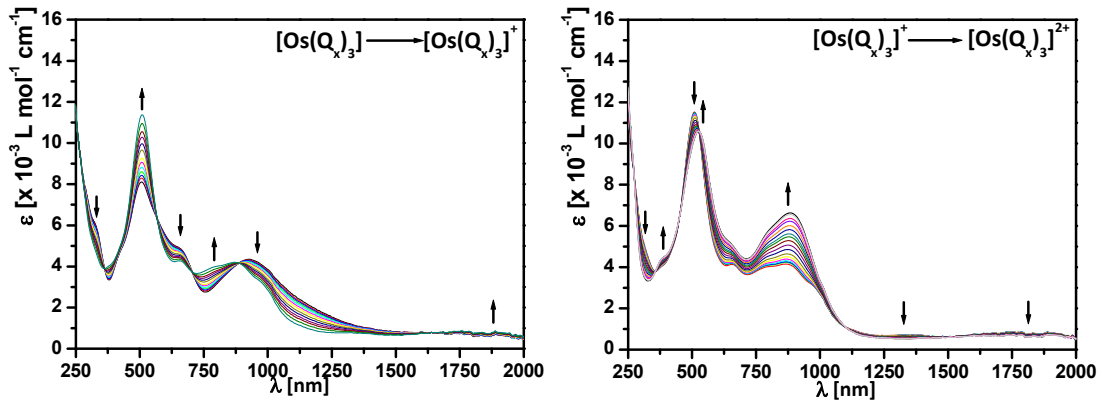


Abb. 8.5.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des [Os(Q_x)₃] erste Oxidation (links), zweite Oxidation (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆.

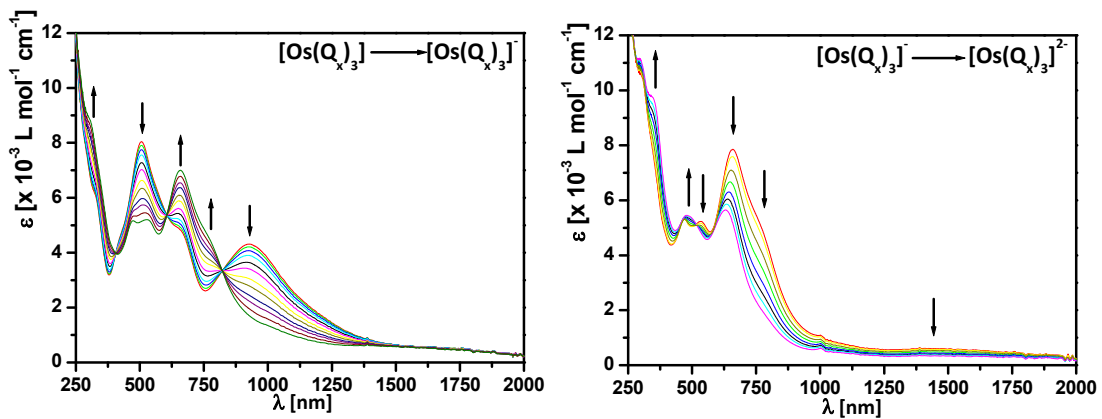


Abb. 8.5.6 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des [Os(Q_x)₃] erste Reduktion (links), zweite Reduktion (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆.

n	λ_{\max} [nm] (x 10 ⁻³ ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
[Os(Q _y) ₂] ²⁺	450(5.25), 575(8.5), 740sh(2.25), 860sh(1.25)
[Os(Q _y) ₂] ⁺	310(5.5), 360sh(4.2), 520(4.0), 660(5.0), 750(2.7), 890(2.1), 1250(0.75), 1550(0.75)
[Os(Q _y) ₂]	335(8.2), 490(3.25), 720(4.5), 910(4.5), 1180(0.75)
[Os(Q _y) ₂] ⁻	330(6.25), 380(6.5), 550sh(3.2), 720(3.2), 940(1.0), 1300(0.75)
[Ru(Q _y) ₂] ²⁺	330sh(4.2), 470(7.5), 540(4.2), 680(8), 1000(0.75)
[Ru(Q _y) ₂] ⁺	330(7.1), 365(6), 510sh(4.5), 540(5), 600sh(3), 720(7.5), 1670(1)
[Ru(Q _y) ₂]	360(11), 540(4), 790(3.8), 1120(8.5)
[Ru(Q _y) ₂] ⁻	280sh(9.5), 370(9), 460(3.5), 590(1.5), 850(4), 1300(1.5)
[Ru(Q _y) ₂] ²⁻	280sh(9.5), 370(8.2), 460(3.5), 590(1.5), 850(3.5), 1300(1)
[Os(Q _x) ₃] ²⁺	380sh(4.2), 520(10.5), 650sh(5), 790sh(6), 875(7)
[Os(Q _x) ₃] ⁺	510(11.5), 650(5), 780(4), 880(4.2), 980(3.5), 1890(0.5)
[Os(Q _x) ₃]	320sh(6), 500(8), 660sh(5.5), 930(5)
[Os(Q _x) ₃] ⁻	310(10.5), 475(6), 530(6), 660(8.2), 770(5.2), 970sh(2)
[Os(Q _x) ₃] ²⁻	300sh(6), 350sh(5), 480(3.5), 630(3)
[Ru(Q _x) ₃] ²⁺	502sh, 584(23), 770(14.5)
[Ru(Q _x) ₃] ⁺	437(9.9), 604(22.4), 837(7.2), 925(6.9)
[Ru(Q _x) ₃]	332(14.1), 553(15.6), 725(9.6), 1278(5.5)
[Ru(Q _x) ₃] ⁻	490(7.2), 567(6.4), 817(17.4)
[Os(Q) ₃] ⁺	555(32.5), 882(7.9), 1180sh
[Os(Q) ₃]	596(22.6), 826(9.1), 1006(11.5)
[Os(Q) ₃] ⁻	284(13.7), 588(10.5), 799(10), 1208(2.4)
[Os(Q) ₃] ²⁻	2848(14.1), 478(7), 547(5.8)
[Ru(Q) ₃] ²⁺	334(6.8), 735(25.2), 1009(1.9), 1168sh
[Ru(Q) ₃] ⁺	365(6.1), 673(24.9), 999(5.6), 1139sh
[Ru(Q) ₃]	585(12.3), 687(11.8), 860(9.2), 1220(4.3)
[Ru(Q) ₃] ⁻	614(4.8), 767sh, 932(14.7), 1292sh
[Ru(Q) ₃] ²⁻	301(12.6), 368(5.4), 650(7.3), 870(5.9)

Tab. 8.5.5 Absorptionswellenlängen der Osmium- und Rutheniumverbindungen und der elektrochemisch erzeugten ionischen Spezies. [Ru(Q_y)₂] : Lit^[76]; [Ru(Q_x)₃] : Lit^[77], [Os(Q)₃] : Lit^[77] und [Ru(Q)₃] : Lit^[77]. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle.

8.6 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektroskopie des *in situ* elektrochemisch erzeugten Monokations [Os(Q_y)₂]⁺ weist bei Raumtemperatur ein hyperfein aufgespaltenes Signal mit einem g-Faktor = 2.004 auf (Abbildung 8.6.1). Simulation des Spektrums deutet auf eine Kopplung des ungepaarten Elektrons mit zwei Stickstoff- sowie zwei Wasserstoffkernen hin (2 x a⁽¹H) = 5 G; 2 x a⁽¹⁴N) = 2 G) (Abbildung 8.6.2). Der aus ADF/BP-Rechnungen erhaltenen Spindichte des Monokations ist ersichtlich, dass die Wasserstoffkerne in *para*-Stellung zum Stickstoff mit dem ungepaarten Elektron koppeln (Abbildung 8.6.4). Das [Ru(Q_y)₂]⁺ zeigt bei Raumtemperatur kein Signal^[77]. Die Resonanzen der Monokationen [Os(Q_y)₂]⁺ und [Ru(Q_y)₂]⁺ bei 110 K weist für beide Verbindungen nahezu isotrope Signale (g[Os(Q_y)₂]⁺) = 1.927 und g[Ru(Q_y)₂]⁺) = 1.989) (Abbildung 8.6.3) auf. Aufgrund der höheren Spinbahnkopplung besitzt die Osmiumverbindung ein breiteres Signal. Für das Monoanion [Os(Q_y)₂]⁻ konnte kein Signal detektiert werden. Wie die ADF/BP-Rechnungen zeigen, ist die Spindichte beim Monoanion in erster Linie am Osmium lokalisiert (Tabelle 8.6.2). Osmium(III) zeigt aufgrund der großen Spinbahnkopplung nicht zwangsläufig ein ESR-Signal bei 110 K.

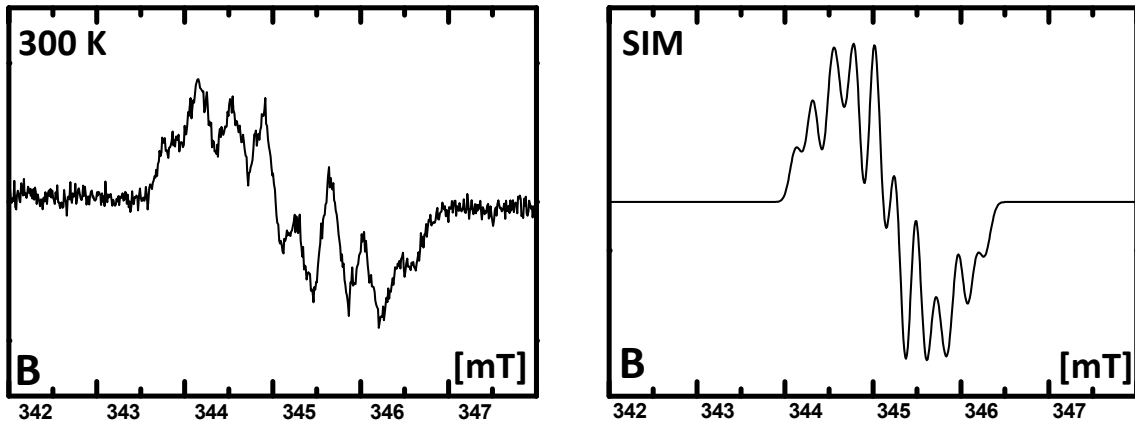


Abb. 8.6.1 ESR-Spektroskopie von [Os(Q_y)₂]⁺ (links) bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ und Simulation (rechts) (Gemessen von B. Sarkar).

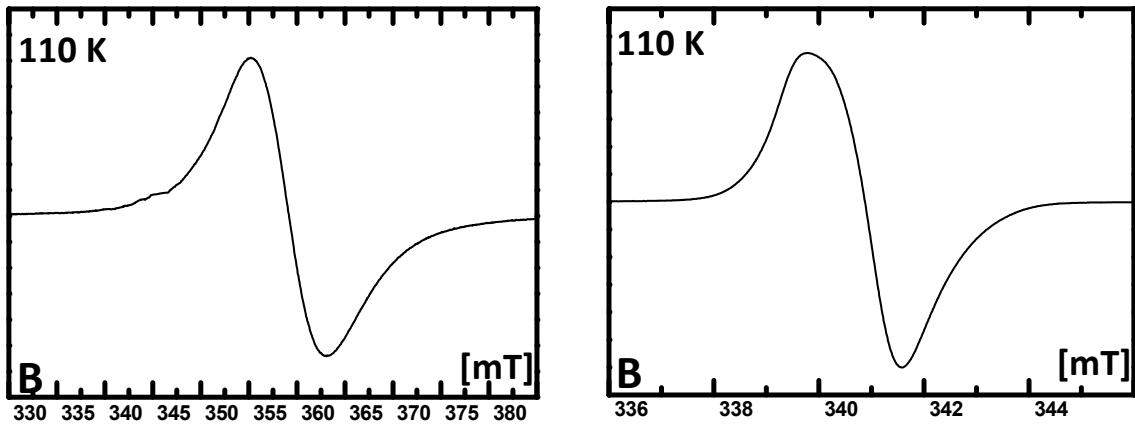


Abb. 8.6.2 ESR-Spektroskopie bei 110 K von [Os(Q_y)₂]⁺ (links) und [Ru(Q_y)₂]⁺ (rechts) in CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ (Gemessen von B. Sarkar).

Für [Os(Q_x)₃]⁺ konnte ein schmales Signal bei $g = 1.995$ (110 K) detektiert werden, das einen geringen Metallanteil am SOMO illustriert (Abbildung 8.6.3, links). Bei Raumtemperatur konnte kein hyperfein aufgespaltenes Signal beobachtet werden. Die Reduktion hingegen liefert ein anisotropes, rhombisches Spektrum ($g_x = 1.767$, $g_y = 1.893$ und $g_z = 2.127$) bei 110 K, was einen stärkeren Metallanteil am SOMO andeutet (Abbildung 8.6.3, rechts). Die g -Tensoren sind in Tabelle 8.6.1 zusammengefasst.

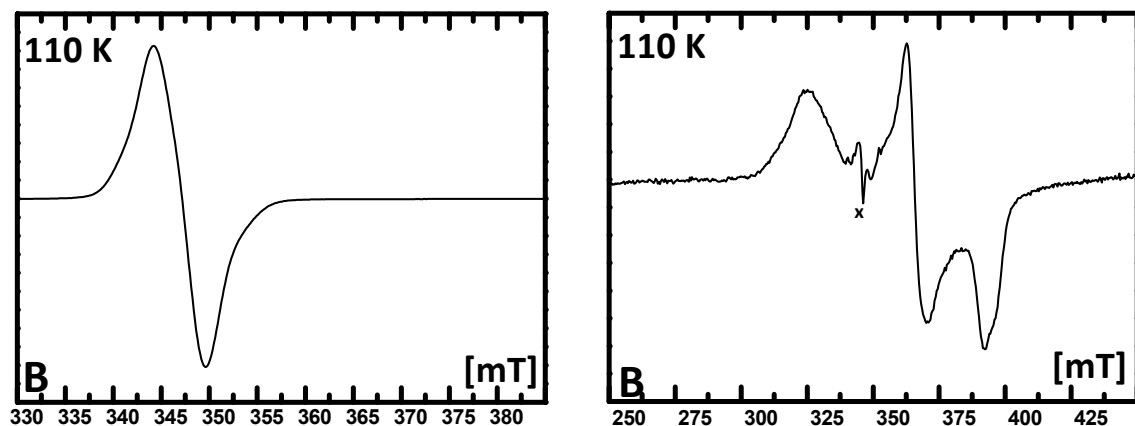


Abb. 8.6.3 ESR-Spektroskopie von [Os(Q_x)₃]⁺ (links) und [Os(Q_x)₃]⁻ (rechts) CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ (x = Verunreinigung im Hohlraumresonator).

	295 K	110 K				
	g ⁼	g _x ⁼	g _y ⁼	g _z ⁼	Δg ⁼	g _{av} ⁼
[Os(Q _y) ₂] ⁻	nb	nb	nb	nb	--	--
[Os(Q _y) ₂] ⁺	2.004	1.927	1.927	1.927	0	1.927
[Ru(Q _y) ₂] ⁻	nb	nb	nb	nb	--	--
[Ru(Q _y) ₂] ⁺	nb	1.995	1.988	1.988	0.007	1.990
[Os(Q _x) ₃] ⁻	nb	1.767	1.893	2.128	0.361	1.935
[Os(Q _x) ₃] ⁺	2.001	1.995	1.995	1.995	0	1.995
[Ru(Q _x) ₃] ⁻	2.002	1.973	1.994	2.046	0.073	2.006
[Ru(Q _x) ₃] ⁺	1.995	1.995	1.995	1.995	0	1.995
[Os(Q) ₃] ⁻	nb	2.026	2.026	2.026	0	2.026
[Os(Q) ₃] ⁺	nb	2.027	2.027	2.027	0	2.027
[Ru(Q) ₃] ⁻	nb	1.991	2.041	2.041	0.050	2.007
[Ru(Q) ₂] ⁺	1.991	1.977	1.991	2.004	0.027	1.990

Tab. 8.6.1 g-Werte, aufgenommen in CH₂Cl₂ mit Bu₄NPF₆, Platinelektrode. [Ru(Q_y)₂]^[76]; [Ru(Q_x)₃]^[77], [Os(Q)₃]^[77] und [Ru(Q)₃]^[77].

ADF/BP-Rechnungen (Abbildung 8.6.4) zeigen die Spindichte des Osmiums nach der ersten Oxidation bei 0.093 und nach der ersten Reduktion bei 0.440. Im Rutheniumfall bei 0.008 nach der ersten Oxidation und 0.405 nach der ersten Reduktion. Durch die Rechnungen^[81] wurde der Metallanteil (g-Faktoren) an den Redoxorbitalen zu hoch bewertet, wie Tabelle 8.6.2 und 8.6.3 zeigen.

	n = 1		n = -1	
	Experiment	Rechnung ^a	Experiment	Rechnung
g ₁	1.927	1.933	nb	2.173
g ₂	1.927	1.895	nb	2.008
g ₃	1.927	1.799	nb	1.853
g _{av}	1.927	1.876	nb	2.012

Tab. 8.6.2 Vergleich der experimentellen und berechneten (^aADF/BP) g-Faktoren des [Os(Q_y)₂] bei optimierter Geometrie.

	n = 1		n = -1	
	Experiment	Rechnung ^a	Experiment	Rechnung
g ₁	1.995	2.004	nb	2.064
g ₂	1.988	2.001	nb	2.009
g ₃	1.988	1.959	nb	1.982
g _{av}	1.990	1.988	nb	2.019

Tab. 8.6.3 Vergleich der experimentellen und berechneten (^aADF/BP) g-Faktoren des [Ru(Q_y)₂] bei optimierter Geometrie.

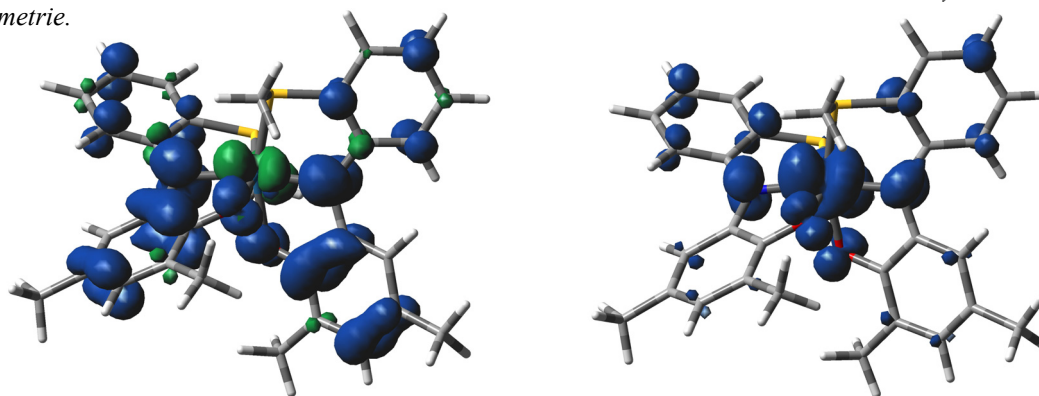
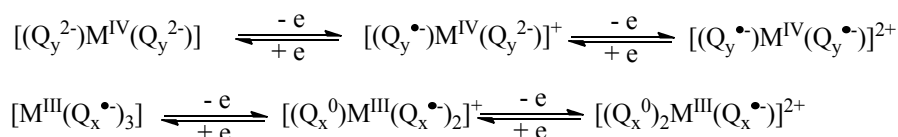


Abb. 8.6.4 Spindichteabbildung des [Os(Q_y)₂]⁺ (links) und [Os(Q_y)₂]⁻ (rechts) (Angefertigt von S. Zalis).

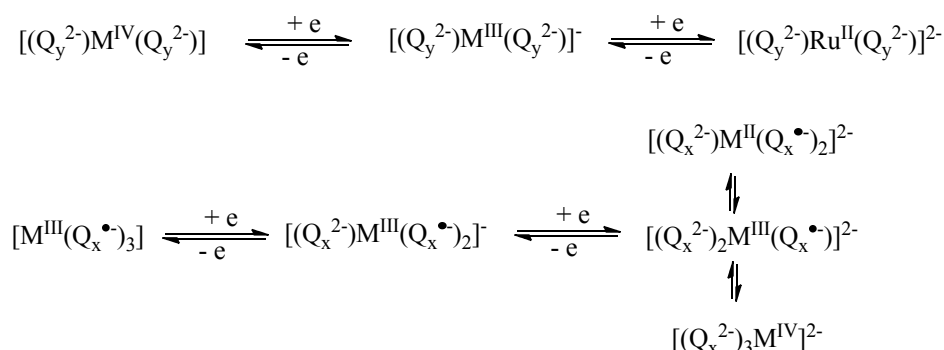
8.7 Zusammenfassung

Der Vergleich von theoretischen Rechnungen und experimentellen Daten zeigt, neben einer guten Übereinstimmung, dass die erhaltenen neutralen Verbindungen als [(Q_y²⁻)Os^{IV}(Q_y²⁻)], [(Q_y²⁻)Ru^{IV}(Q_y²⁻)] und [Os^{III}(Q_x^{•-})₃] beschrieben werden können. Die erste Oxidation verläuft bei allen Verbindungen ligandenzentriert, die erste Reduktion hingegen führt bei den bischinoiden Metallkomplexen [M^{IV}(Q_y²⁻)₂] zu [M^{III}(Q_y²⁻)] (Schema 8.7.1).

Oxidation:



Reduktion:



Schema 8.8.1 Redoxschema für [Os(Q_y)₂], [Ru(Q_y)₂] und [Os(Q_x)₃].

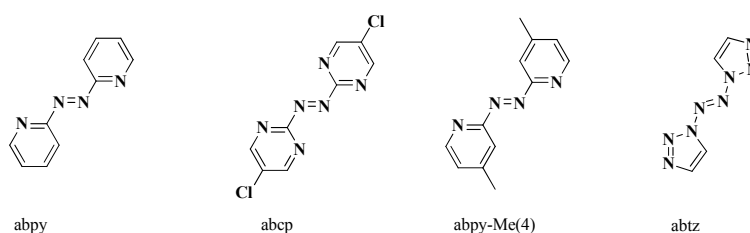
Donorliganden, wie sie Dioxolenliganden oder Amidophenolate darstellen, stabilisieren höhere Oxidationsstufen des Zentralmetalls, weswegen für [Os^{III}(Q_x)₃] die Reduktion eher ligandenzentriert zu [(Q_x²⁻)Os^{III}(Q_x^{•-})₂], verläuft. Tieftemperatur X-Band-ESR-Spektroskopie in glasartig erstarrter Lösung des *in situ* erzeugten [Os(Q_x)₃]⁻ zeigt eine hohe Anisotropie, was ebenfalls darauf hindeutet, dass Spindichte am Osmium bestehen bleibt.

Kapitel 9

2,2'-Azobispyridinderivate

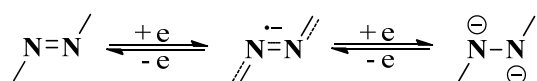
9.1 Allgemeines

2,2'-Azobispyridin (abpy) und 2,2'-Azobis(5-chloropyrimidin) (abcp) sind organische Pyridin- bzw. Pyrimidinderivate, die durch eine Azobrücke in 2-Position miteinander gekoppelt sind (Schema 9.1.1). Die Darstellung erfolgt üblicherweise aus dem entsprechenden 2-Amino-pyridin^[39b] oder -pyrimidin^[39e] durch oxidative Kupplung. Organische Farbstoffe, wie diese Verbindungsklasse sie darstellt, werden im Bezug auf Energiegewinnung durch Sonnenlicht intensiv untersucht^[43]. Wegen ihrer geringeren Giftigkeit, höheren Flexibilität und niedrigen Herstellungskosten sind die sogenannten Organischen Solarzellen im Vergleich zu den herkömmlichen Solarzellen auf Siliziumbasis lohnenswerte Untersuchungsobjekte. Des Weiteren sind diese Verbindungen als Chromophore mit photoinduzierter *cis/trans*-Isomerisierung bekannt^[40, 88]. Weiterhin werden sie durch ihr nicht-lineares optisches Verhalten als Informationsträger/speicher^[41] diskutiert. Medizinische Anwendung wird im Zusammenhang mit Multipler Sklerose^[44] vermutet.



Schema 9.1.1 2,2'-Azobispyridin und bekannte Derivate^[39a, 88].

Aus der Sicht eines Koordinationschemikers sind diese „S-Frame“-Liganden^[39a] vor allem aufgrund ihres tief liegenden π^* -MO (LUMO), das chemisch oder elektrochemisch bevölkert werden kann, interessant. Das Redoxsystem kann über Elektronenaufnahme zum radikalischen Monoanion (abpy \cdot^-) und weiter zur zweifach negativ geladenen 1,2-Hydrasido-Form (abpy $^{2-}$) reduziert werden (Schema 9.1.2).



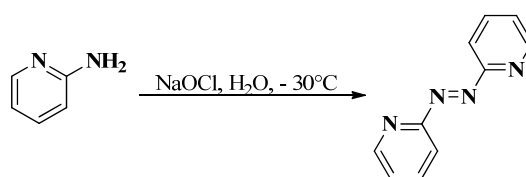
Schema 9.1.2 Redoxschema der Azoverbindungen.

Die geringe Größe des π -Systems, das tief liegende π^* -Orbital, die Fähigkeit zwei Metallzentren in geringem Abstand (5 Å) durch zwei fünfgliedrige Chelatringe zu binden, machen die abpy-Derivate zu interessanten Objekten, um Metall-Metall-Wechselwirkungen über die ungesättigte, redoxaktive Brücke zu studieren, anhand derer intramolekularer Elektronentransfer, magnetische Kopplung und gemischte Valenz untersucht werden können. Im Vordergrund dieses Abschnittes stehen die Darstellung sowie die elektrochemischen und

spektroskopischen Untersuchungen von rein organischen azogekoppelten Heterozyklen. Im Laufe der Dissertation wurden neue, substituierte 2,2'-Azobispyridinderivate hergestellt, um den Einfluss von Substitutionen am Pyridinring bzw. Erhöhung der Heteroatomanzahl (Stickstoff) im Pyridinring auf die Lage des LUMOs zu untersuchen.

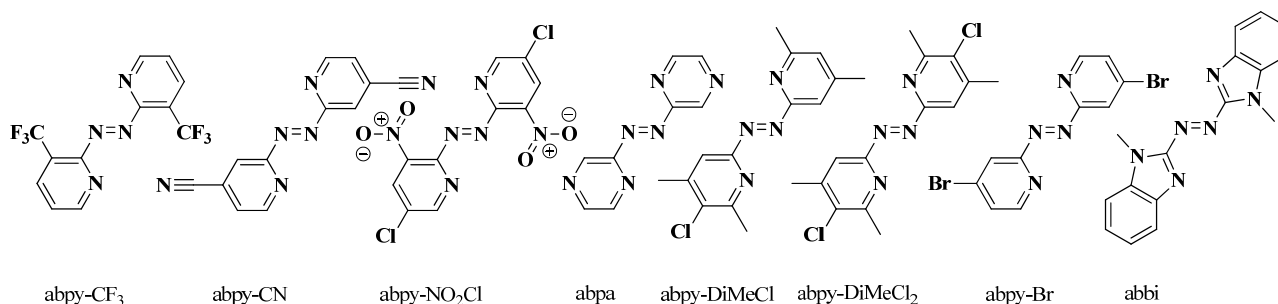
9.2 Synthese und Charakterisierung

Als Oxidationsmittel findet hier 12 %ige Natriumhypochloridlösung Verwendung, neue Studien^[88] zur Darstellung von abtz (1-1'-Azobis-1,2,3-triazol) haben gezeigt, dass ebenfalls das Natriumdichloroisocyanurat, das normalerweise ein zur Trinkwasserdesinfektion verwendetes Reagenz ist, zur oxidativen Kupplung verwendet werden kann (Schema 9.2.1).



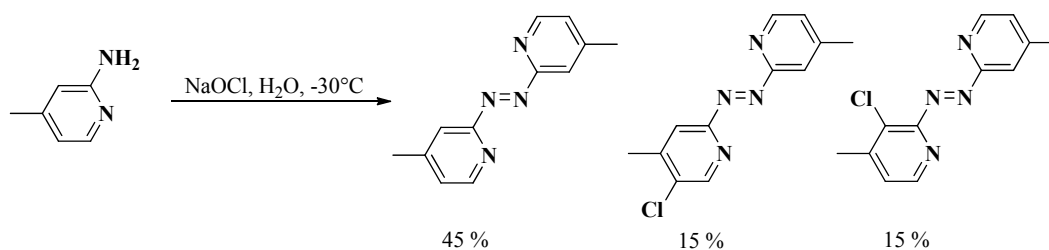
Schema 9.2.1 Darstellung des 2,2'-Azobispyridins.

Es wurden die in Schema 9.2.2 abgebildeten Verbindungen neu dargestellt und vollständig charakterisiert. Die Kupplung wurde, außer bei 2,2'-Azobis(5-chloro-3-nitropyridin) (abpy-NO₂Cl), das in der Siedehitze dargestellt wurde, bei -30°C durchgeführt. Nach Beenden der Reaktion, die je nach Substrat zwischen 5 und 30 Minuten dauert, wurde mit Methylenchlorid extrahiert und das Lösungsmittel entfernt. Neben den neu dargestellten Liganden wurden die bereits an anderer Stelle verwendeten 2,2'-Azobis(4-methylpyridin) (abpy-Me) sowie 2,2'-Azobis(4-chloropyridin) (abpy-Cl) ebenfalls untersucht, da die elektrochemischen sowie spektroskopischen Eigenschaften der rein organischen Verbindungen nicht beschrieben sind.



Schema 9.2.2 Neu dargestellte 2,2'-Azobispyridinderivate und verwendete Abkürzungen.

Anders als beschrieben^[39b] erfolgte die Aufarbeitung nicht durch Kristallisation aus Petrolether, sondern über Säulenchromatographie mit Kieselgel und Methylenchlorid mit steigendem Acetonitrilgradienten. Dabei konnte neben einer sehr hohen Reinheit ebenfalls die Ausbeute, auch für unsubstituiertes 2,2'-Azobispyridin, erheblich gesteigert werden. Bei der Darstellung des abpy-Me konnten neben dem Hauptprodukt noch zwei monochlorierte Nebenprodukte (mit je 15 % Ausbeute) isoliert und charakterisiert werden (Schema 9.2.3).



Schema 9.2.3 Darstellung des abpy-Me mit Nebenprodukten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 9.2.1) des abpy-Me weist ein Singulett für die Methylgruppe in 4/4'-Position bei 2.43 ppm auf sowie zwei Dubletts für die Protonen in 6/6'- und 5/5'-Position und ein Singulett für die in 3/3'-Position. Die monochlorierten Produkte zeigen aufgrund der unsymmetrischen Anordnung zwei Singulett für die Methylprotonen. Die Chlorierung findet einmal in 2-Position (abpy-MeCl(2m)) und einmal an der 5-Position (abpy-MeCl(5m)) statt, wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der beiden Verbindungen entnommen werden kann. Bei abpy-MeCl(2m) ist das an 6-Position befindlichen Protons (Dublet) aufgespalten sowie nur 1 Singulett für die 3-Position erkennbar. Für abpy-MeCl(m) zeigt sich das Fehlen eines Protons an der 5-Position und wieder eine Aufspaltung, verursacht durch die entstandene Asymmetrie der anderen aromatischen Protonen.

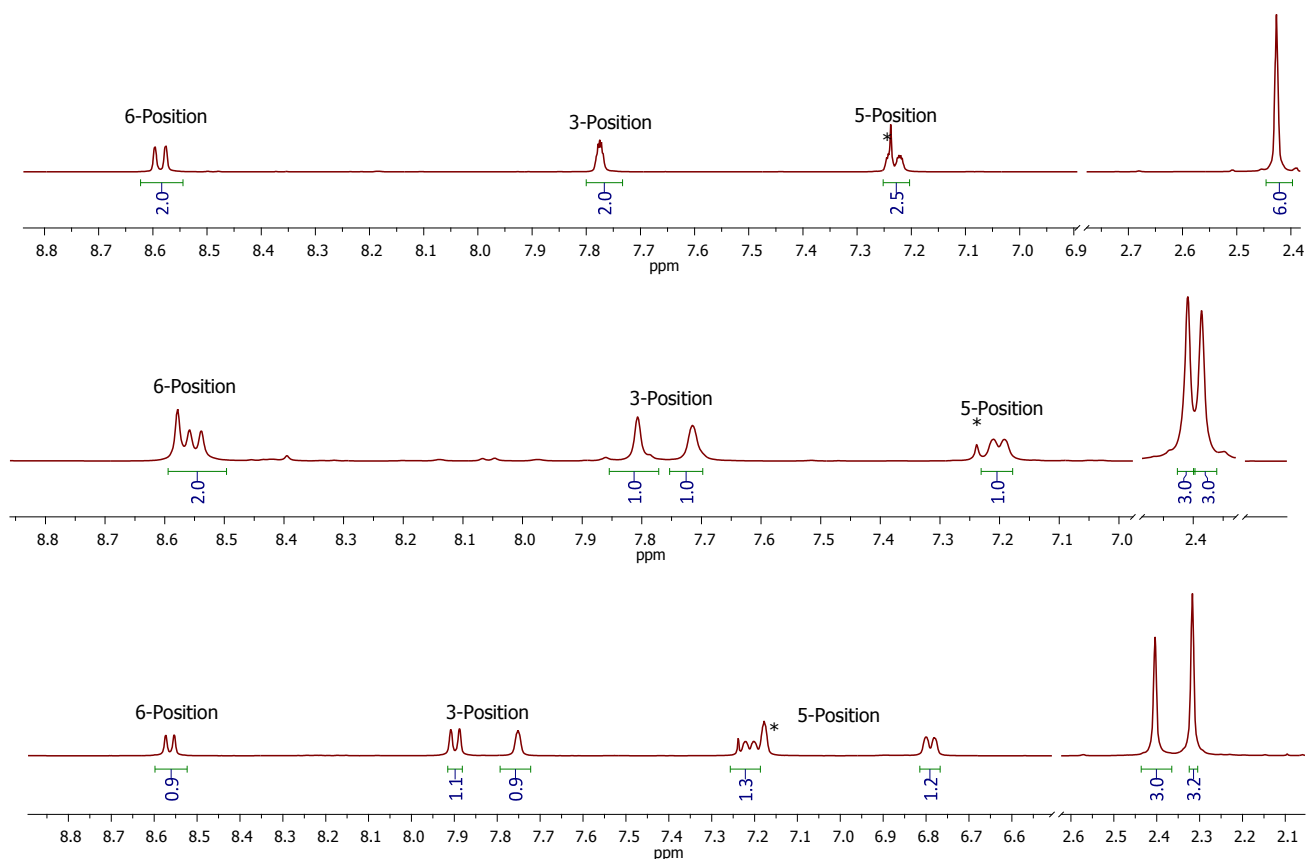
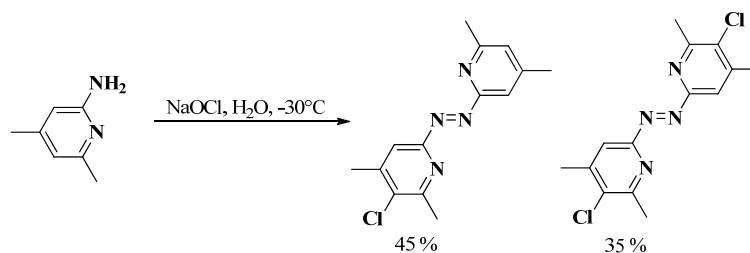


Abb. 9.2.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 ($^*\text{CHCl}_3$) des abpy-Me (oben) und der beiden monochlorierten Nebenprodukte abpy-MeCl(5m) (oben) und abpy-MeCl(3m) (Mitte).

Bei der Verwendung eines dimethylierten Aminopyridins wurden ebenfalls zwei Produkte isoliert, wovon das eine das monochlorierte (*E*)-1,2-Azobis(3-chloro-6-(4,6-dimethyl)-pyridin-2-yl)-2,4-dimethylpyridin (abpy-DiMeCl) und das zweite das symmetrisch dichlorierte 2,2'-Azobis(-5-chloro-4,6-dimethylpyridin) (abpy-DiMeCl₂) darstellt (Schema 9.2.4).



Schema 9.2.4 Darstellung des abpy-DiMe und abpy-DiMeCl₂.

Das monochlorierte abpy-DiMeCl weist vier Singulett für die Methylprotonen ($\delta = 2.43, 2.49, 2.63$ und 2.75) sowie drei Singulett im aromatischen Bereich ($\delta = 7.17, 7.49$ und 7.63) auf. Das abpy-DiMeCl₂ zeigt für die Methylgruppen wiederum nur zwei Singulett ($\delta = 2.49$ und 2.74) sowie ein Singulett im aromatischen Bereich ($\delta = 7.62$). Außer bei den methylsubstituierten Substraten wurde eine Chlorierung beider Pyridinringe bei der Synthese des abcp^[39e] beobachtet.

9.3 Molekülstrukturen

Die Verbindungen abpy-Me, 2,2'-Azobis(5-cyanopyridin) (abpy-CN) und abpy-NO₂Cl wurden durch Kristallstrukturanalyse ermittelt. Alle Verbindungen besitzen ein Inversionszentrum (Abbildung 9.3.1). Die N – N-Bindungen entsprechen mit $1.250(2)$ Å (abpy-Me), $1.251(3)$ Å (abpy-CN) und $1.244(5)$ Å (abpy-NO₂Cl) dem Wert für eine Doppelbindung. Alle Moleküle zeigen eine (*E*)-Konfiguration bezüglich der N – N-Bindung und sind planar.

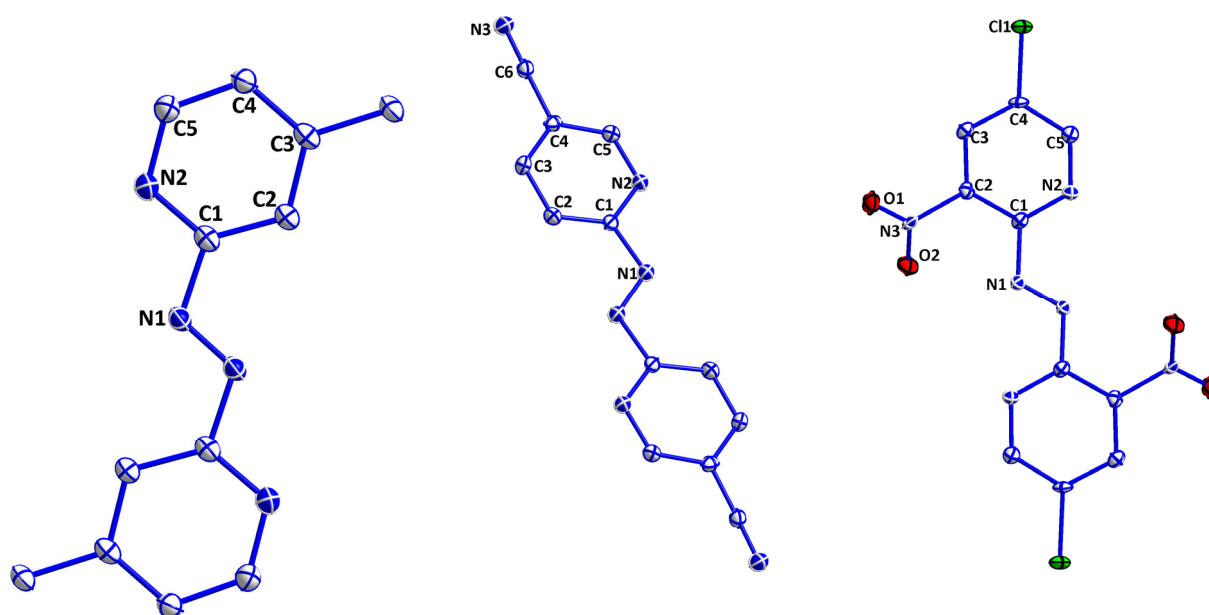


Abb. 9.3.1 Molekülstrukturen des abpy-Me (links), abpy-CN (Mitte) und abpy-NO₂Cl₂ (rechts).

9.4 Elektrochemie

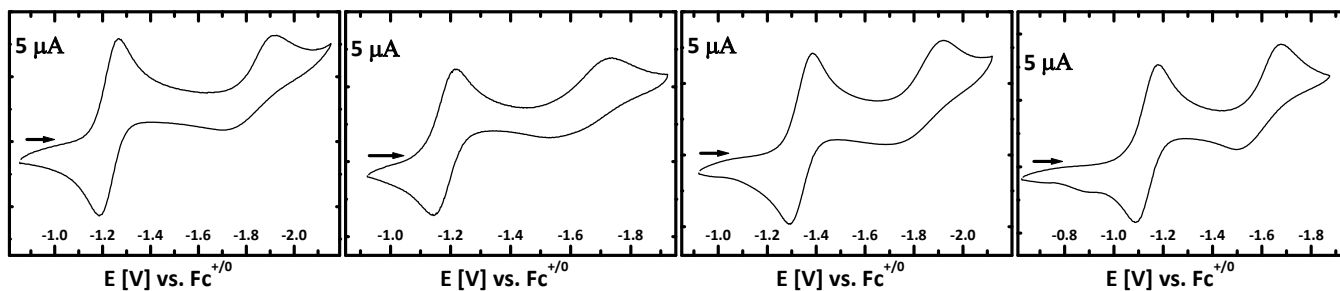


Abb. 9.4.1 Zyklovoltammogramme von abbi (links), abpa (zweites von links), abpy-Br (zweites von rechts) und abpy-CF₃ (rechts). Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinarbeits Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s.

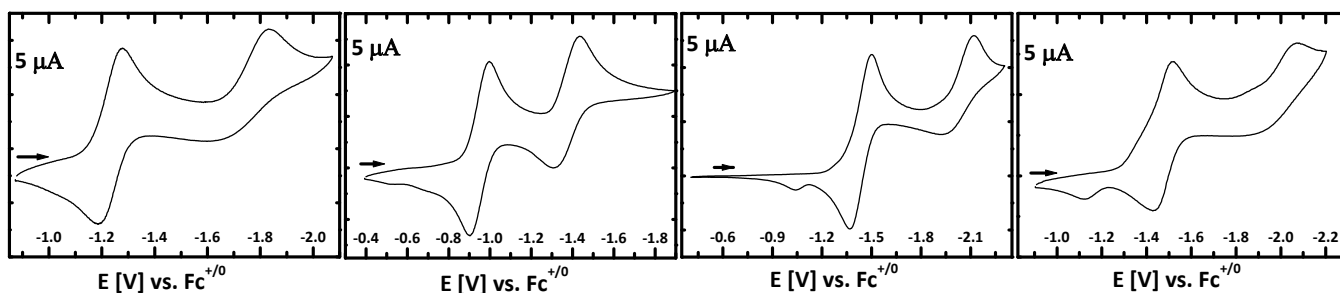


Abb. 9.4.2 Zyklovoltammogramme in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, von abpy-Cl (links), abpy-CN (zweites von links), abpy-DiMeCl (zweites von rechts) und abpy-DiMeCl₂ (rechts).

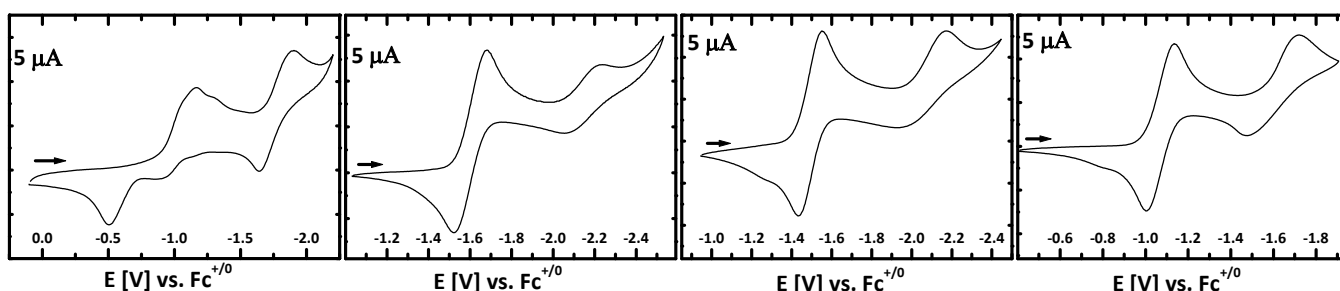


Abb. 9.4.3 Zyklovoltammogramme in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, von abpy-NO₂Cl (links), abpy-Me (zweites von links), abpy (zweites von rechts) und abcp (rechts).

Die Zyklovoltammogramme wurden bei Raumtemperatur in Dichlormethan mit Bu₄NPF₆ als unterstützendem Elektrolyten aufgenommen, abgebildet sind Messungen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s (Abbildung 9.4.1, 9.4.2 und 9.4.3). Die erste Reduktion ist bei allen Liganden, bis auf abpy-NO₂Cl, als zumindest quasireversibel bis reversibel zu bezeichnen. Die zweite Reduktion kann bei allen Verbindungen, auch bei abpy-NO₂Cl, als quasireversibel bis irreversibel bezeichnet werden. Das Halbstufenpotential der ersten Reduktion des abcp ist um 0.45 V geringer als das von abpy^[39a]. Die Verbindungen können in eine elektrochemische Reihe eingeordnet werden und sind nach zunehmendem negativem Reduktionspotential geordnet (Schema 9.4.1 und 9.4.2). Die Halbstufenpotentiale und Peakpotentialabstände sind in Tabelle 9.4.1 zusammengefasst.

abpy-CN < **abcp** < abpy-NO₂Cl < abpy-CF₃ < abpa < abbi < abpy-Cl < abpy-Br
 < abpy-DiMeCl < abpy-DiMeCl₂ < **abpy** < abpy-MeCl(5m) < abpy-MeCl(2m) < abpy-Me

Schema 9.4.1 Elektrochemische Reihe der ersten Reduktion der 2,2'-Azobispyridinderivate.

abpy-CN < abpy-CF₃ < **abcp** < abpa < abpy-Cl < abbi = abpy-Br < abpy-NO₂Cl =
 abpy-DiMeCl₂ < abpy-MeCl(2m) = abpy-MeCl(5m) < abpy-DiMeCl < **abpy** < abpy-Me

Schema 9.4.2 Elektrochemische Reihe der zweiten Reduktion der 2,2'-Azobispyridinderivate.

		$E_{1/2}$ [V]	ΔE [mV]	
abpy	\rightleftharpoons	abpy ^{•-}	-1.50	110
abpy ^{•-}	\longrightarrow	abpy ²⁻	$E_{pc} = -2.17$	200
abcp	\rightleftharpoons	abcp ^{•-}	-1.05	100
abcp ^{•-}	\longrightarrow	abcp ²⁻	$E_{pc} = -1.71$	250
abpy-Me	\rightleftharpoons	abpy-Me ^{•-}	-1.59	140
abpy-Me ^{•-}	\longrightarrow	abpy-Me ²⁻	$E_{pc} = -2.20$	150
abpy-MeCl(2m)	\rightleftharpoons	abpy-MeCl(o) ^{•-}	-1.55	140
abpy-MeCl(2m) ^{•-}	\longrightarrow	abpy-MeCl(o) ²⁻	$E_{pc} = -2.10$	160
abpy-MeCl(5m)	\rightleftharpoons	abpy-MeCl(m) ^{•-}	-1.52	140
abpy-MeCl(5m) ^{•-}	\longrightarrow	abpy-MeCl(m) ²⁻	$E_{pc} = -2.10$	150
abpy-DiMeCl	\rightleftharpoons	abpy-DiMeCl ^{•-}	-1.43	100
abpy-DiMeCl ^{•-}	\longrightarrow	abpy-DiMeCl ²⁻	$E_{pc} = -2.12$	170
abpy-DiMeCl ₂	\rightleftharpoons	abpy-DiMeCl ₂ ^{•-}	-1.48	80
abpy-DiMeCl ₂ ^{•-}	\longrightarrow	abpy-DiMeCl ₂ ²⁻	$E_{pc} = -2.07$	170
abpy-Cl	\rightleftharpoons	abpy-Cl ^{•-}	-1.23	80
abpy-Cl ^{•-}	\longrightarrow	abpy-Cl ²⁻	$E_{pc} = -1.83$	100
abpy-Br	\rightleftharpoons	abpy-Br ^{•-}	-1.34	80
abpy-Br ^{•-}	\longrightarrow	abpy-Br ²⁻	$E_{pc} = -1.91$	160
abpy-CF ₃	\rightleftharpoons	abpy-CF ₃ ^{•-}	-1.14	80
abpy-CF ₃ ^{•-}	\longrightarrow	abpy-CF ₃ ²⁻	$E_{pc} = -1.67$	170
abpy-CN	\rightleftharpoons	abpy-CN ^{•-}	-0.95	80
abpy-CN ^{•-}	\rightleftharpoons	abpy-CN ²⁻	$E_{pc} = -1.43$	100
abbi	\rightleftharpoons	abbi ^{•-}	-1.22	80
abbi ^{•-}	\longrightarrow	abbi ²⁻	$E_{pc} = -1.91$	150
abpa	\rightleftharpoons	abpa ^{•-}	-1.17	70
abpa ^{•-}	\longrightarrow	abpa ²⁻	$E_{pc} = -1.72$	150
abpy-NO ₂ Cl	\longrightarrow	abpy-NO ₂ Cl ^{•-}	$E_{pc} = -1.16$	600
abpy-NO ₂ Cl ^{•-}	\longrightarrow	abpy-NO ₂ Cl ²⁻	$E_{pc} = -2.07$	170

Tab.9.4.1 Halbstufenpotentiale bei 100 mV/s und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinarbeits Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc⁺¹⁰.

Das abpy-CN mit Nitrilgruppen (-I/-M-Effekt) in 3/3'-Position besitzt das niedrigste Potential, das noch tiefer als die der stickstoffreicheren heteroaromatischen Verbindungen (abcp) liegt, die sich ebenfalls bei sehr geringem negativen Potential reduzieren lassen. Die Verbindung mit einem Trifluormethansubstituenten (-I-Effekt) 2,2'-Azobis(3-trifluoromethyl)pyridin (abpy-CF₃) besitzt ebenfalls ein gering negatives Potential. Das abcp das im Vergleich zum 2,2'-Azobis(dipyrazin) (abpa) ein um wenig positiveres Potential aufweist unterscheidet sich durch die Stellung eines Stickstoffatoms im Ring sowie eines zusätzlichen Chlorosubstituenten (-I/+M-Effekt), der vermutlich für den Unterschied verantwortlich gemacht werden kann. Die halogensubstituierten Verbindungen (abpy-Cl und abpy-Br mit -I- und +M-Effekt) reihen sich vor der Stammverbindung abpy ein. Am Ende der Reihe und somit am schwersten zu reduzieren (höchst liegendes LUMO) ist die Verbindung mit einem Methylsubstituenten am Pyridin (+I-Effekt). Die gemischt substituierten Verbindungen mit Chloro- und Methylgruppen sind schwierig zu klassifizieren, jedoch liegen sie von den Potentialwerten her sehr nahe an denen des abpy. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass, je elektronenärmer der Heteroaromat ist und somit die Azobindung, desto einfacher ist der Ligand zu reduzieren, desto energetisch tiefer liegt das LUMO. Eine Ausnahme davon bildet auch das abpy-NO₂Cl nicht, das jedoch nach der ersten Reduktion eine sofortige chemische Umlagerung eingeht (EC-Mechanismus) die sich durch Messungen bei tiefen Temperaturen nicht unterdrücken lässt. Das 2,2'-Azobis(1-methyl-1*H*-benzol(d)imidazol) (abbi), das zwei Benzimidazoluntereinheiten durch das Diazen verbindet, ist im Potential ähnlich dem des abpa.

9.5 UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie

UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie wurden in einer OTTLE^[64]-Zelle, mit Dichlormethan als Lösungsmittel und Bu₄NPF₆ als unterstützendem Elektrolyten mit Vorschubgeschwindigkeiten von 10 – 20 mV/s durchgeführt. Die erste Reduktion führt bei allen Verbindungen zum Ausgangsspektrum zurück, die zweite Reduktion führt, unter OTTLE^[64]-Bedingungen, zumindest bei abpy und abpy-Me (Abbildung 9.5.1 und 9.5.2) und den anderen methyl- und chlorosubstituierten Verbindungen nicht zum vollständigen Ausgangsspektrum zurück, was durch den Zerfall bzw. die Weiterreaktion (*cis/trans*) der organischen Verbindungen begründet werden kann. Die mono- oder dimethylsubstituierten Verbindungen mit zusätzlicher Chlorsubstitution unterscheiden sich in ihren spektralen Eigenschaften nur in einem sehr geringen Maß weswegen auf die Darstellung dieser Spektren verzichtet wurde.

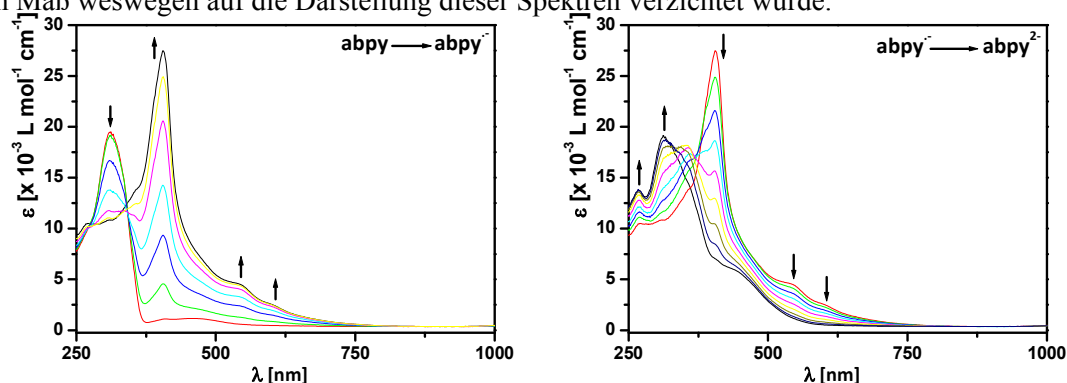


Abb. 9.5.1 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle.

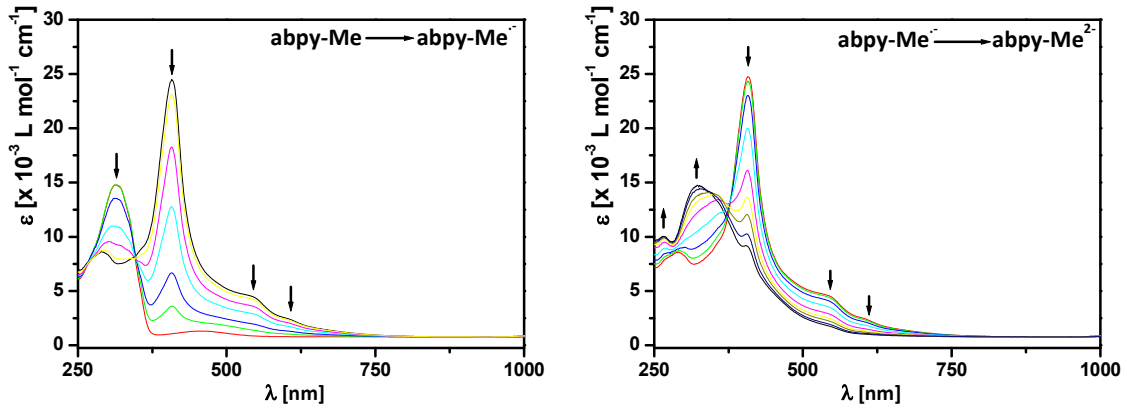


Abb. 9.5.2 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy-Me, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTE^[64]-Zelle.

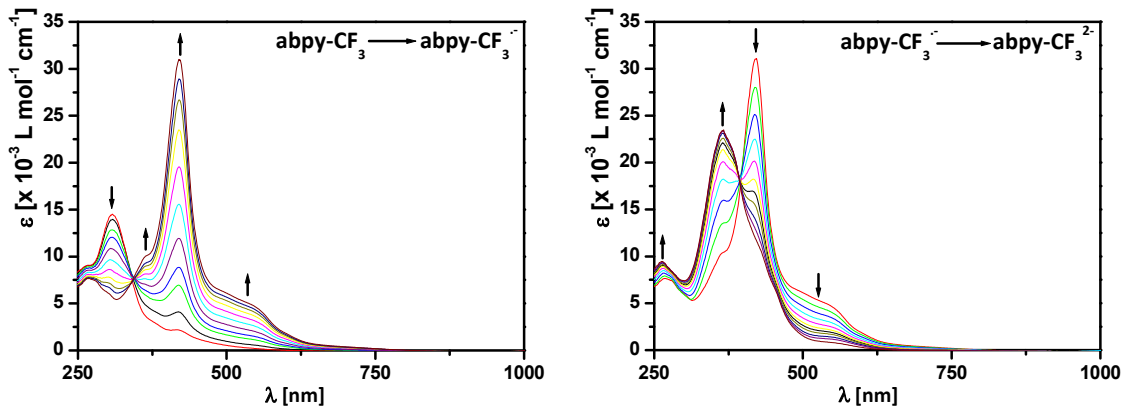


Abb. 9.5.3 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy- CF_3 , erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTE^[64]-Zelle.

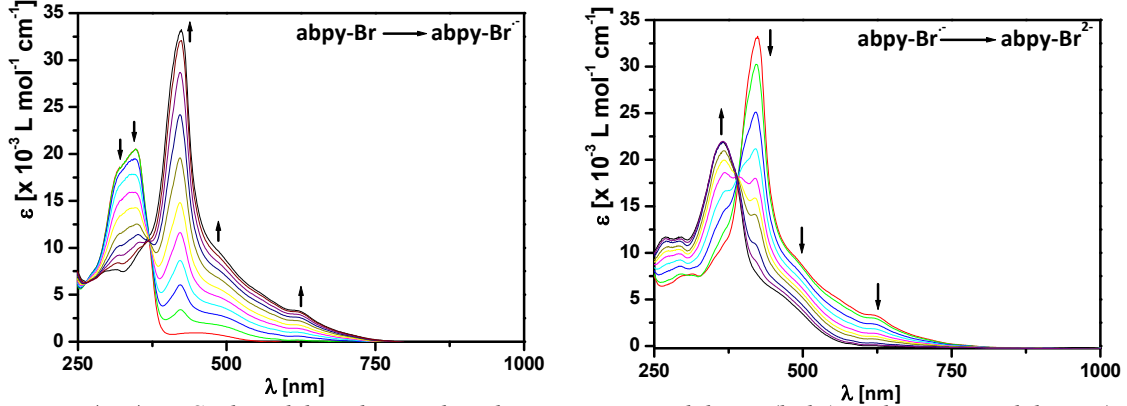


Abb. 9.5.4 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy-Br, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTE^[64]-Zelle.

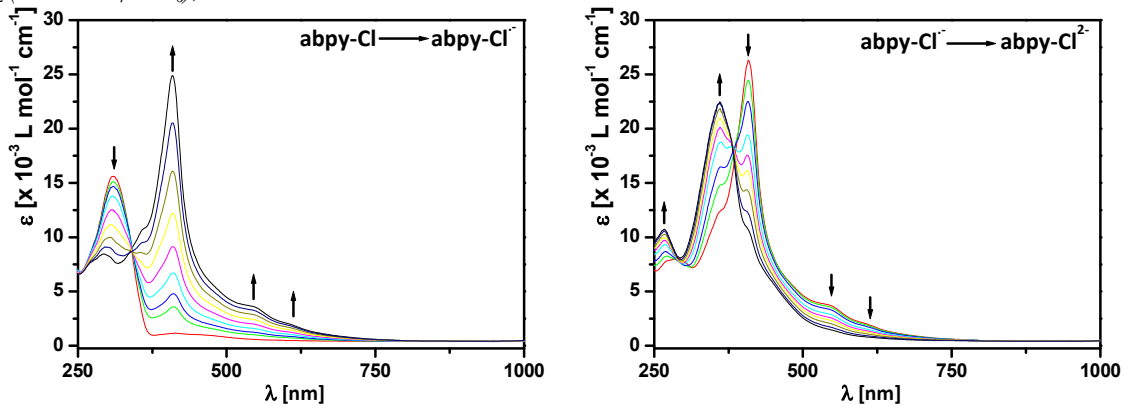


Abb. 9.5.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy-Cl, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTE^[64]-Zelle.

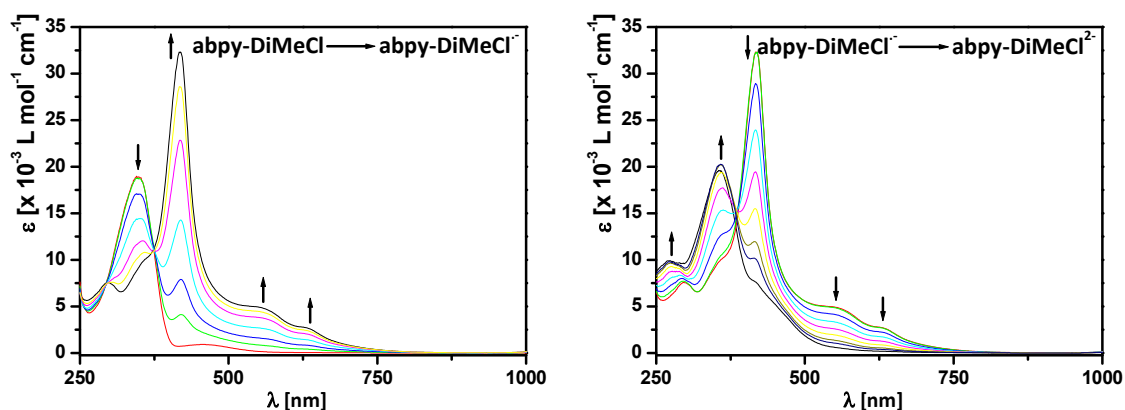


Abb. 9.5.6 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des *abpy-DiMeCl*, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle.

Die UV/Vis-Spektren der 2,2'-Azobispyridine weisen einen $n \rightarrow \pi^*$ (HOMO-LUMO) Übergang bei hoher Energie (< 350 nm) auf. Durch die Reduktion verschiebt sich die energiereiche Bande ($n \rightarrow \pi^*$) (HOMO-SOMO) bathochrom, in Richtung geringerer Energie. Durch die zweite Reduktion mit nun vollbesetztem ehemaligen LUMO zeigt sich wieder eine sehr intensive Bande bei tiefliegender Energie^[39d].

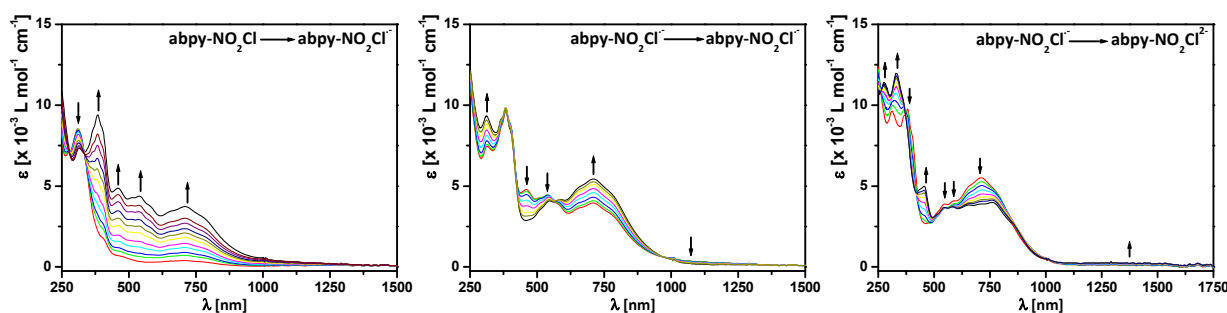
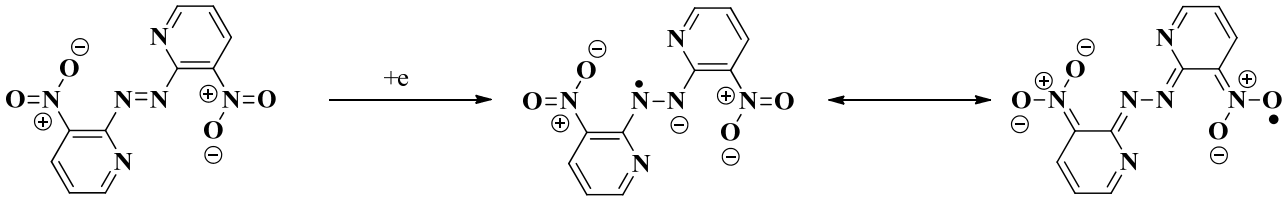


Abb. 9.5.7 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des *abpy-NO₂Cl*, erste Reduktion (links), chemische Reaktion nach der ersten Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle.

Wie schon aus dem Zyklovoltammogramm (Abbildung 9.4.3) des *abpy-NO₂Cl* ersichtlich, schließt sich nach der ersten Reduktion eine chemische Umlagerung an, welche durch die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie separiert und verfolgt werden kann. Das Monoanion sollte, wie in Schema 9.5.1 vorgeschlagen, mesomeriestabilisiert vorliegen und mit einer Geometrieänderung (Bindungslängen) verbunden sein. Dies deutet sich vor allem durch das zweite, sehr negative Reduktionspotential an. Des Weiteren entsteht ein wenig intensiver Übergang zwischen 400 nm – 500 nm wie ihn die anderen Derivate aufweisen. Der Abstand zwischen erster und zweiter Reduktion ist in dieser Verbindung außergewöhnlich hoch, was darauf hindeutet, dass das Monoanion im Vergleich zu den anderen Verbindungen eine gewisse Stabilität (Mesomerie) aufweist. Bemerkenswert ist weiterhin, dass die vollständig reduzierte Verbindung im NIR bei 1400 nm einen schwachen aber breiten Übergang aufweist. Die beiden Einelektronenreaktionen sind unter OTTLE^[64]-Bedingungen vollständig reversibel und führen zum Ausgangsspektrum zurück (Abbildung 9.5.7).



Schema 9.5.1 Erste Reduktion des *abpy-NO₂Cl* und eine mögliche mesomere Grenzstruktur des radikalischen Monoanions.

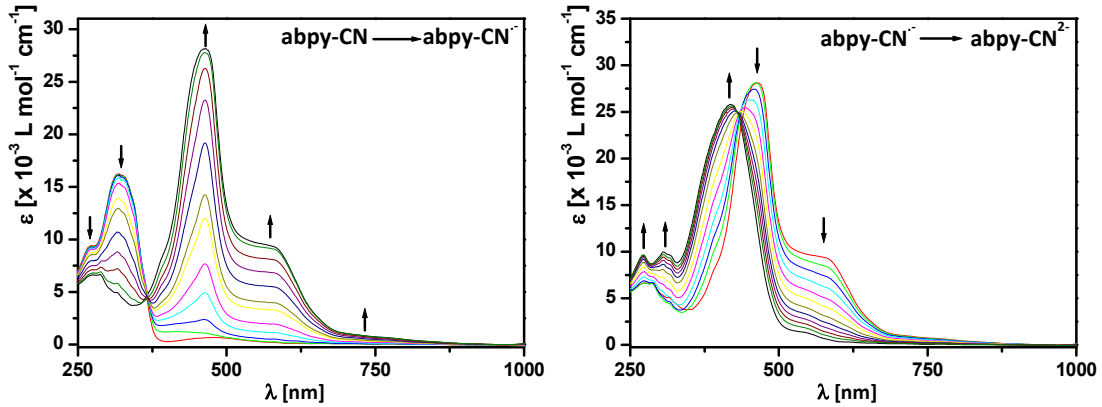


Abb. 9.5.8 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des *abpy-CN*, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTE^[64]-Zelle.

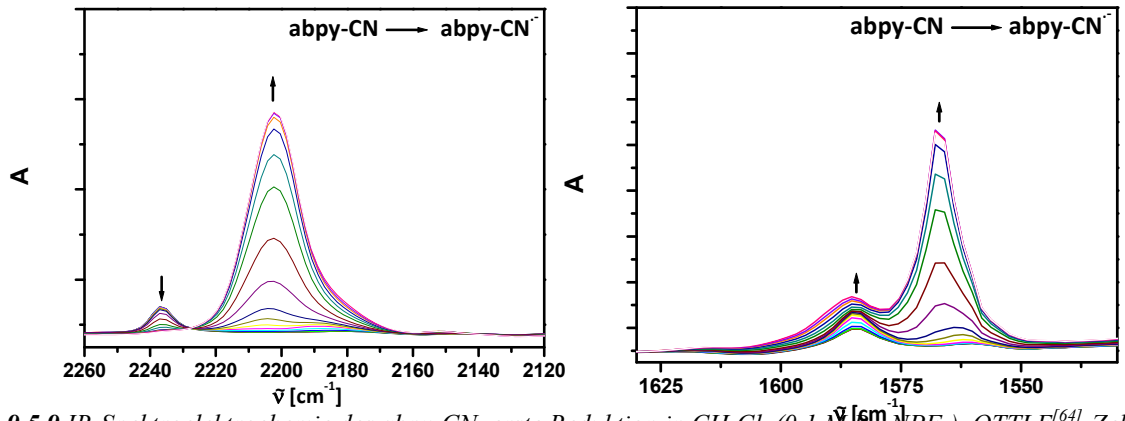


Abb. 9.5.9 IR-Spektroelektrochemie des *abpy-CN*, erste Reduktion in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTE^[64]-Zelle.

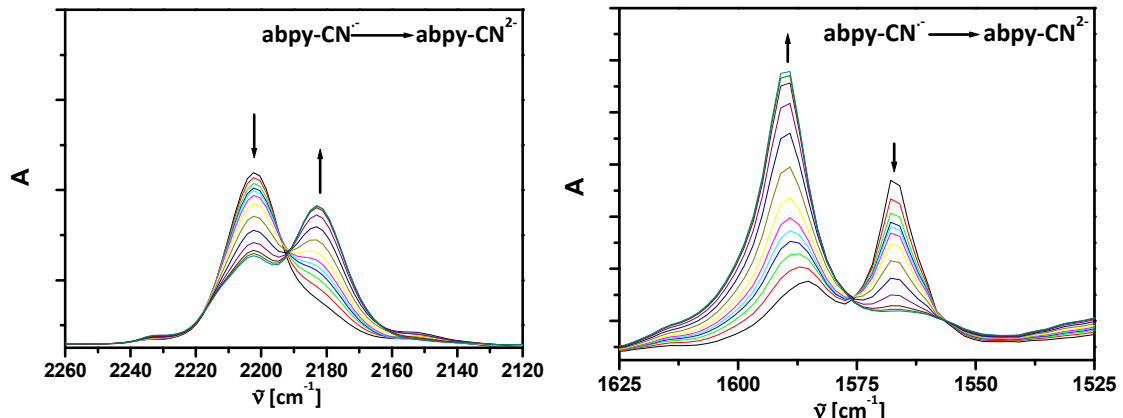


Abb. 9.5.10 IR-Spektroelektrochemie des *abpy-CN*, zweite Reduktion in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTE^[64]-Zelle.

Die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des *abpy-CN* (Abbildung 9.5.9) zeigt dieselbe Rotverschiebung durch die erste Reduktion wie bei den anderen 2,2'-Azobispyridinderivaten jedoch ist die Blauverschiebung durch die zweite Reduktion geringer (Abbildung 9.5.9). Die Reduktionen des *abpy-CN* konnten ebenfalls

anhand der diagnostischen Nitrilgruppen durch die IR-Spektroelektrochemie verfolgt werden (Abbildung 9.5.10). Hierbei zeigt sich eine Verschiebung der, in der neutralen Verbindung schwachen, symmetrischen Streckschwingung der Nitrilgruppe um 36 cm^{-1} von 2236 cm^{-1} auf 2200 cm^{-1} , was vermutlich an einer, wenn auch geringen, Verringerung der Bindungsordnung der Dreifachbindung durch mesomere Effekte zustande kommen kann. Ebenfalls an Intensität gewinnt die -N=N- Schwingung bei 1580 cm^{-1} und eine neue Bande bei 1565 cm^{-1} entsteht. Im Verlauf der zweiten, in diesem Fall zumindest chemisch vollständig reversiblen, Reduktion verschiebt sich die Nitrilbande um 20 cm^{-1} zu 2180 cm^{-1} in Richtung geringerer Energie wobei eine Schulter bei 2200 cm^{-1} bestehen bleibt. Durch die zweite Reduktion wird die -N=N- Schwingung bei 1565 cm^{-1} zur Schulter reduziert während die Bande bei 1580 cm^{-1} deutlich an Intensität gewinnt.

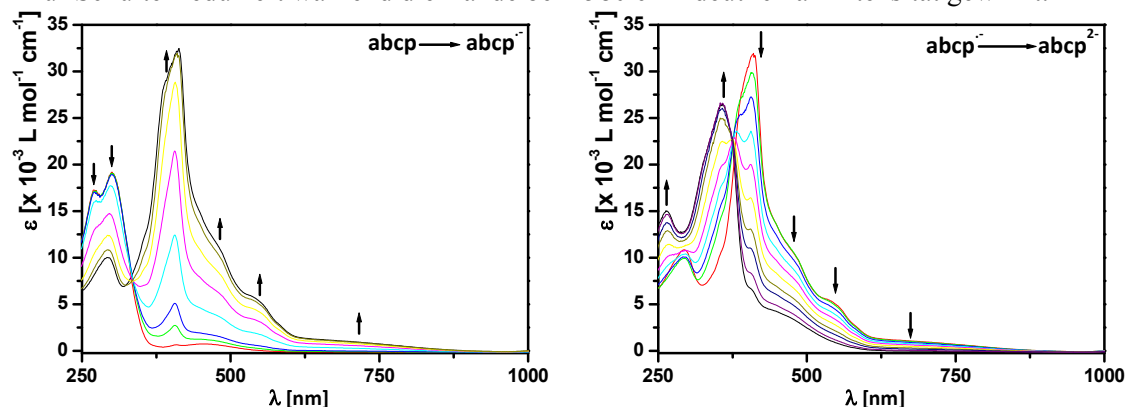


Abb. 9.5.11 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abcp, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 ($0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), OTTLE^[64]-Zelle.

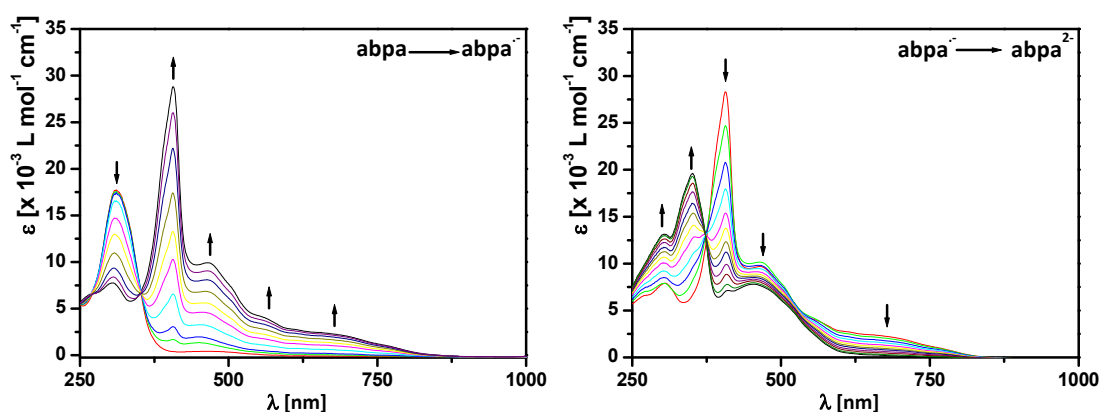


Abb. 9.5.12 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpa, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 ($0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), OTTLE^[64]-Zelle.

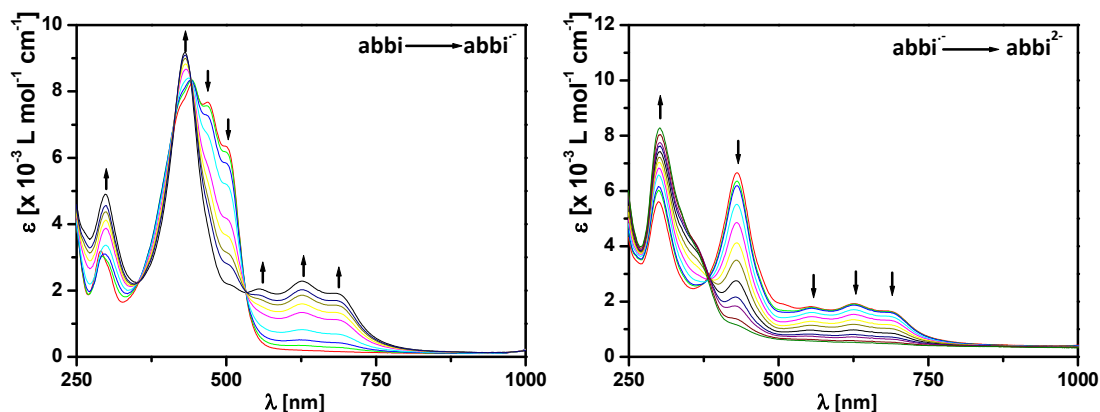


Abb. 9.5.13 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abbi, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 ($0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), OTTLE^[64]-Zelle.

Die stickstoffreichen azoverbrückten Moleküle abcp und abpa zeigen gleiches Verhalten in der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie wie sie auch die anderen Verbindungen zeigen (Abbildung 9.5.11 und 9.5.12). Abbi hingegen zeigt ein völlig anderes UV/Vis-Spektrum (Abbildung 9.5.13). Die Neutralverbindung zeigt einen sehr intensiven Übergang bei 440 nm mit Schultern bei 470 nm und 500 nm. Dies wird aufgrund des zur Azobrücke anschließenden *N*-Methylimidazolringes zustande kommen und kann als eine Delokalisierung des angeregten Zustands aufgefasst werden. Durch die erste Reduktion verschiebt sich der Übergang jedoch leicht in Richtung höherer Energie, die zweite Reduktion verläuft analog zu den anderen abpy-Derivaten.

n	λ_{max} [nm] (x 10 ⁻³ ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
abpy	310(20), 450(2)
abpy ^{•-}	270(11), 310(11), 350(13), 410(27), 470sh(7), 550sh(5), 610sh(2)
abpy ²⁻	270(12), 310(19), 445sh(6)
abcp	270(17), 300(19), 470(1)
abcp ^{•-}	290(10), 350sh(12), 390sh(27), 410(32), 480sh(12), 550sh(5), 690sh(2)
abcp ²⁻	260(15), 360(26), 410(7), 480sh(3)
abpy-Cl	310(816), 440(2)
abpy-Cl ^{•-}	300(7), 360sh(11), 410(25), 540sh(3), 610sh(2)
abpy-Cl ²⁻	270(10), 325(15), 530sh(2)
abpy-Br	320(18), 350(20), 460(1)
abpy-Br ^{•-}	290(7.5), 370(12), 420(32), 480sh(10), 625sh(2)
abpy-Br ²⁻	270(12), 300(12), 370(22), 470(5)
abpy-Me	310(15), 460(2)
abpy-Me ^{•-}	290(7), 410(25), 540sh(5), 600sh(2)
abpy-Me ²⁻	270(10), 325(15), 530sh(2)
abpy-DiMeCl	350(18), 460(2)
abpy-DiMeCl ^{•-}	300(7), 360sh(10), 420(32), 560sh(5), 640sh(2)
abpy-DiMeCl ²⁻	270(10), 360(20), 420sh(7.5)
abpy-CF ₃	260sh(8), 310(15), 420sh(2.5)
abpy-CF ₃ ^{•-}	270sh(7), 360sh(10), 420(31), 550(5)
abpy-CF ₃ ²⁻	260(9), 360(23), 380sh(20), 460sh(7)
abpy-CN	270(9), 310(17), 470(1)
abpy-CN ^{•-}	280(7), 320sh(5), 460(27.5), 580(10), 730(2)
abpy-CN ²⁻	270(9), 305(10), 420(26), 550sh(1)
abpy-CN	2236 cm ⁻¹ , 1420 cm ⁻¹
abpy-CN ^{•-}	2200 cm ⁻¹ , 1580 cm ⁻¹ , 1565 cm ⁻¹ , 1380 cm ⁻¹ , 1330 cm ⁻¹
abpy-CN ²⁻	2180 cm ⁻¹ , 1590 cm ⁻¹
abpa	260sh(7), 310(17.5), 470(1)
abpa ^{•-}	260sh(7), 310(7.5), 410(27.5), 470sh(10), 560sh(4), 700sh(2), 790sh(2)
abpa ²⁻	300(12.5), 350(20), 470(7.5)
abbi	300(3), 420sh(7.5), 440(8), 470(8), 500(6)
abbi ^{•-}	300(5), 430(9), 510sh(2), 560(2), 620(2), 690(2)
abbi ²⁻	300(8), 370sh(4), 440sh(1)
abpy-NO ₂ Cl	310(13), 410sh(2), 500sh(1), 710(1)
abpy-NO ₂ Cl ^{•-}	320(7), 360sh(8), 380(9), 400(8), 460(5), 540(4), 710(3), 1020sh(1)
abpy-NO ₂ Cl ^{•-}	305(9), 380(9), 550(4), 590sh(4), 650sh(5), 710(5), 790sh(4)
abpy-NO ₂ Cl ²⁻	280(12), 330(12), 450(5), 550(3), 590(3), 660(3), 700(3), 760(3), 850(3), 1400(0.5)

Tab. 9.5.1 Absorptionswellenlängen der 2,2'-Azobispyridinderivate. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle.

9.6 X-Band-ESR-Spektroskopie

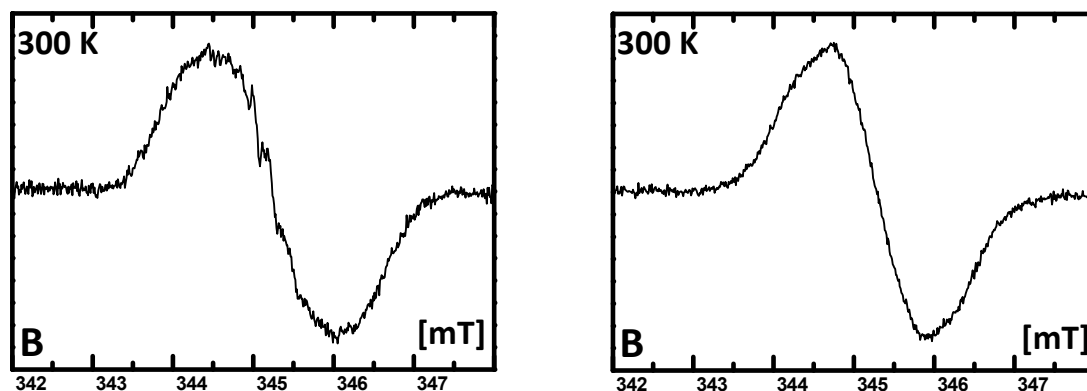


Abb. 9.6.1 X-Band-ESR-Spektroskopie des *in situ* erzeugten Monoanions bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 von *abpy-Me* (links) und *abpy-DiMeCl* (rechts), Platinelektroden ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$).

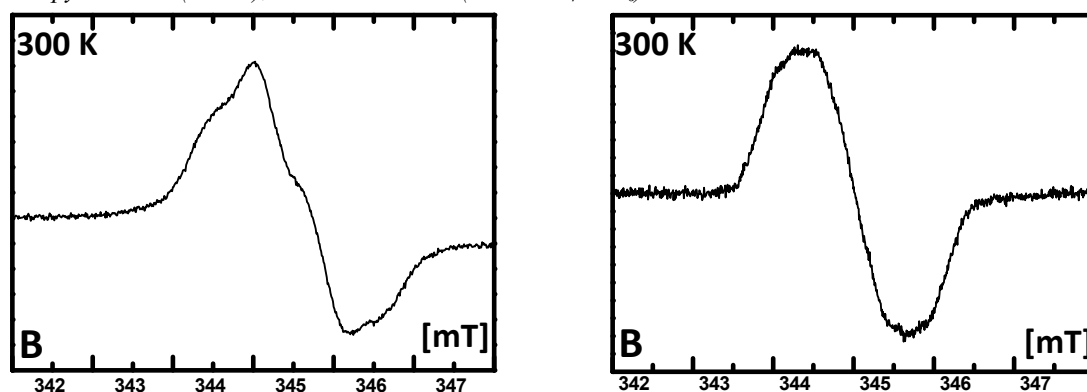


Abb. 9.6.1 X-Band-ESR-Spektroskopie des *in situ* erzeugten Monoanions bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 von *abpy-DiMeCl* (links) und *abpy-CN* (rechts), Platinelektroden ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$).

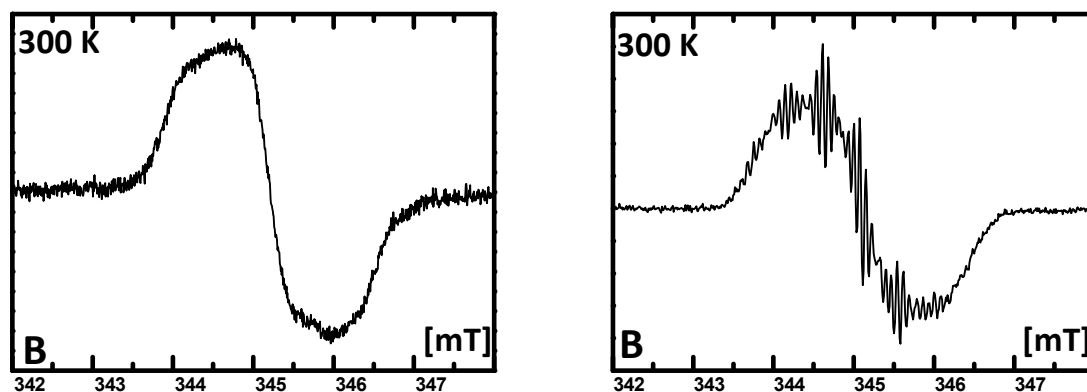


Abb. 9.6.3 X-Band-ESR-Spektroskopie des *in situ* erzeugten Monoanions bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 von *abpy-NO₂Cl* (links) und *abpy-Br* (rechts), Platinelektroden ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$).

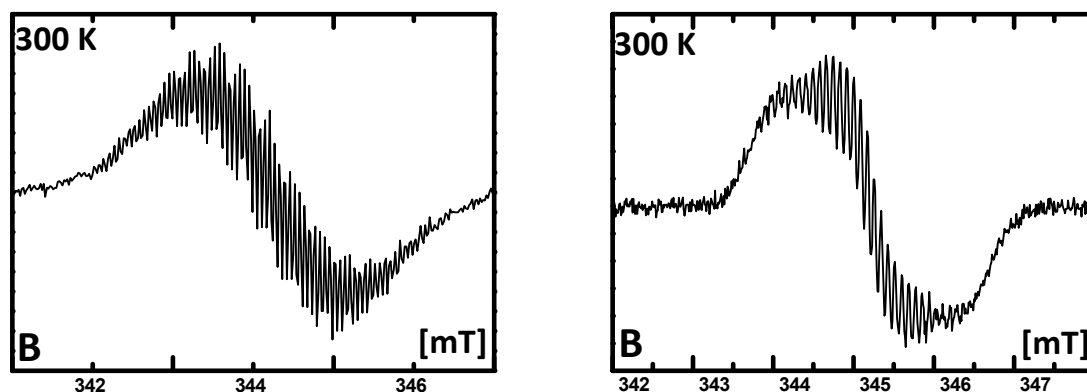


Abb. 9.6.4 X-Band-ESR-Spektroskopie des *in situ* erzeugten Monoanions bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 von *abpy-CF₃* (links) und *abbi* (rechts), Platinelektroden ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$).

	295 K
	$g=$
abpy	2.004
abcp	2.004
abpy-Cl	2.004
abpy-Br	2.005
abpy-CF₃	2.004
abpy-Me	2.004
abpy-DiMeCl	2.004
abpy-DiMeCl₂	2.004
abpy-CN	2.004
abpa	2.004
abbi	2.004
abpy-NO₂Cl	2.005

Tab. 9.6.1 *g*-Faktoren der *in situ* erzeugten Monoanionen, in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinelektrode.

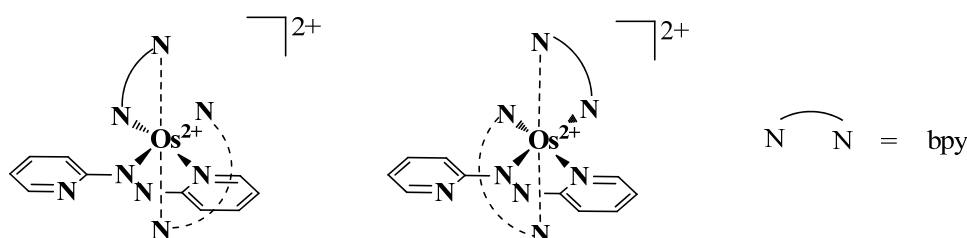
Die X-Band-ESR-Spektroskopie der *in situ* erzeugten radikalischen Monoanionen zeigt bei allen Verbindungen einen *g*-Tensor nahe dem des freien Elektrons (Tabelle 9.6.1). Die (Hyperfein-)aufspaltung der Liganden ist zumeist sehr gering, was an der hohen Konzentration des Spins auf den beiden zentralen ¹⁴N-Kernen der Azofunktion beruht^[39a] (Abbildung 9.6.1, 9.6.2, 9.6.3 und 9.6.4). Einzig abbi, abpy-CF₃ und abpy-Br zeigen eine gewissen Aufspaltung durch Stickstoff- und Wasserstoffkerne dies spricht für eine, wenn auch geringe, Delokalisation des Spins über das ganze konjugierte System.

Kapitel 10

Untersuchungen zu einkernigen Bis(bipyridin)komplexen der Form $[M^{II}(\text{bpy})_2(\text{abpy-X})]^{2+}$ (M = Os, Ru)

10.1 Allgemeines

In den letzten Jahren wurden Osmium^[39d, 90]- und Rutheniumkomplexe^[45a, 47] im Hinblick auf ihr Elektronentransferverhalten unter stereochemischen Aspekten untersucht (Schema 10.1.1). Azoliganden wie abpy und abcp sind wegen ihren elektronischen und strukturellen Eigenheiten, wie ein tief liegendes π^* -Orbital, eine geringe Größe des π -Systems sowie der geringen Metall-Metall-Abstand in zweikernigen Verbindungen (5 Å), lohnenswerte Untersuchungsobjekte^[90].



Schema 10.1.1 Zwei Isomere des $[(\text{abpy})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$: Δ -Stereoisomer (links) und Λ -Stereoisomer (rechts).

Bisher berichtete einkernige Verbindungen sind $[(\text{abpy})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[90], $[(\text{abpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[47], $[(\text{abcp})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[46c], $[(\text{abcp})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[91] und $[(\text{abpy-Me})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[47]. In der vorliegenden Arbeit, war es Ziel, die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der neu dargestellten Ruthenium- und Osmiumkomplexe des Typs $[(\text{abpy-X})M^{II}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ mit denen der bekannten zu vergleichen, und soweit möglich den Einfluss von Substituenten der potentiellen Brückenliganden auf die Orbitale (HOMO und LUMO) zu beschreiben.

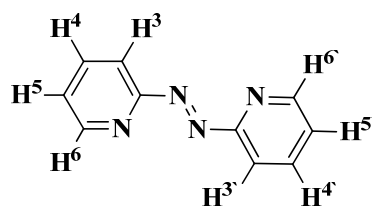
10.2 Synthese und Charakterisierung

Die Verbindungen wurden ähnlich dargestellt wie die einkernigen Verbindungen^[47, 90] zuvor. Der potentielle Brückenligand wurde unter Sauerstoffausschluss in bis zu fünffachem Überschuss mit Ruthenium- bzw. Osmiumbipyridinedukt ($\text{Os}^{II}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ oder $\text{Os}^{II}(\text{bpy})_2\text{Br}_2$) in einer Ethanol- / Wassermischung (1 : 5) unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionszeit für die Rutheniumverbindungen ist mit 6 Stunden deutlich kürzer als die der entsprechenden Osmiumverbindungen (bis zu 2 Tage). Die Erhöhung der Reaktionsdauer bei den Osmiumverbindungen hat nicht, wie beschrieben^[39d, 46c], zur Steigerung der Ausbeuten geführt. Nach Beenden der Reaktion wurde Kaliumhexafluorophosphat, gelöst in Ethanol, zugegeben, die Menge an Lösungsmittel eingeengt und die Reaktionslösung über Nacht bei tiefen Temperaturen gelagert. Der erhaltene Niederschlag wurde mehrmals aus Dichlormethan / Ether ausgefällt um Nebenprodukte wie z.B. die paramagnetischen Verbindungen $[\text{Os}^{III}(\text{bpy})_2]^{3+}$, $[(\text{abpy-X})\text{Os}^{III}(\text{bpy})_2]^{3+}$ oder $[(\text{abpy-x}^-)\text{Os}^{II}(\text{bpy})_2]^+$ zu

entfernen. Säulenchromatographie mit neutralem Aluminiumoxid ist in diesem Fall nicht ratsam, da im Anschluss in keiner Fraktion das Produkt identifiziert werden konnte. Durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist ersichtlich, dass neben einem Hauptisomer zumeist noch ein weiteres Isomer in geringerem Anteil (bis zu 10%) vorhanden ist, das selbst durch präparative Dünnschichtchromatographie nicht abgetrennt werden konnte.

10.3 ^1H - und $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektroskopie

Die Koordination eines Metallfragments an abpy beeinflusst auch die Protonen der Pyridylringe dieses Liganden. Anhand der Symmetrie des einkernigen Komplexes (C_1), kann darauf geschlossen werden, dass die Protonen der Stickstoffliganden magnetisch nicht äquivalent vorliegen. Somit erwartet man 16 Signale für die vier Pyridyl-ABCD-Systeme der Bipyridine und die entsprechenden Anzahl der Protonen der substituierten Brückenliganden (z.B. 8 bei abpy). Zweidimensionale NMR-Analyse kann bei der Zuordnung der Signale helfen, ist aber aufgrund der in den Verbindungen enthaltenen Isomere sehr vorsichtig einzusetzen. Des Weiteren können Signalverbreiterungen durch eventuell vorhandene paramagnetische Spezies (siehe oben) oder durch in Lösung bestehende Gleichgewichte entstehen und somit eine Zuordnung erschweren.



Schema 10.3.1 Benennung der Protonen bei Azoliganden.

Tabelle 10.3.1 enthält die Protonensignale ausgewählter Verbindungen, die Zuordnung der Bipyridinsignale konnte aufgrund der Komplexität der Spektren zum Teil nicht vollständig erfolgen (Kapitel 13.10.23). Bei den zuvor beschriebenen Verbindungen wurde für die Rutheniumverbindungen^[38] eine Abfolge von $\delta(\text{H6}, 6') > \delta(\text{H3}, 3')$ festgestellt. Die entsprechende Sequenz der Osmiumverbindungen^[38] verläuft gegenläufig $\delta(\text{H3}, 3') > \delta(\text{H6}, 6')$. Dies wird auf einen elektronischen Einfluss (starke Entschirmung) einer äquatorialen bpy-Gruppe am Metallzentrum auf die Protonen in 3- und 3'-Position, aufgrund ihrer relativen Nähe zueinander, zurückgeführt^[45a, 47]. Der Vergleich der Osmium- und Rutheniumkomplexe mit dem Azoliganden abpy-CF₃ zeigt, dass die Protonen in der Position neben den Substituenten (H4/4') zu deutlich höherem Feld verschoben sind, ebenso sind die Protonen (6/6') und (4/4') benachbart zu dem Bromosubstituenten sehr stark in Richtung Hochfeld verschoben. Durch Substitutionsmuster ist die Zuordnung der Protonensignale zusätzlich erschwert.

	H ³ / H ^{3'}	H ⁴ / H ^{4'}	H ⁵ / H ^{5'}	H ⁶ / H ^{6'}
[Ru(bpy) ₂ (abpy-Br)] ²⁺	8.75 / 7.70	8.44 / 8.16	nv	8.28 / 7.56
[Ru(bpy) ₂ (abpy-CF ₃)] ²⁺	9.06 / 7.85	8.56 / 7.92	8.23 / 8.12	nv
[Os(bpy) ₂ (abpy-Br)] ²⁺	8.70 / 7.69	8.19 / 7.88	nv	7.91 / 7.86
[Os(bpy) ₂ (abpy-CF ₃)] ²⁺	9.01 / 7.93	8.25 / 8.06	8.37 / 8.28	nv
[Ru(bpy) ₂ (abpy)] ²⁺	8.85 / 7.52	8.24 / 7.87	7.67 / 7.35	7.89 / 7.88
[Os(bpy) ₂ (abpy)] ²⁺	8.82 / 7.58	8.16 / 7.84	7.45 / 7.24	7.75 / 7.68
[Ru(bpy) ₂ (abcp)] ²⁺	nv	8.30 / 8.55	nv	9.20 / 8.55
[Os(bpy) ₂ (abcp)] ²⁺	nv	8.21 / 8.56	nv	8.80 / 8.56
[Ru(bpy) ₂ (abpy-Me)] ²⁺	8.65 / 7.36	nv	7.49 / 7.13	7.67 / 7.76

Tab. 10.3.1 Vergleich der Protonensignale des Brückenliganden bei ausgewählten Verbindungen (nv = nicht vorhanden). Aufgenommen in CD₂Cl₂. Literaturbekannte Verbindungen : [(abpy)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[90]; [(abpy)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[47], [(abcp)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[46c], [(abcp)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[91], [(abpy-Me)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[45a].

10.4 Molekülstruktur

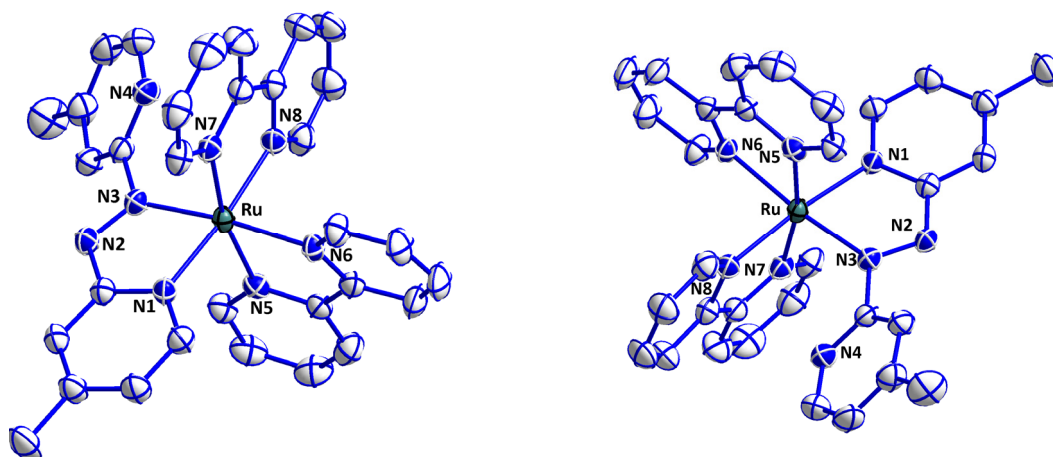


Abb. 10.4.1 Δ-Isomer des [(abpy-Me)Ru(bpy)₂]²⁺ und Λ-Isomer des [(abpy-Me)Ru(bpy)₂]²⁺, PF₆⁻ aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

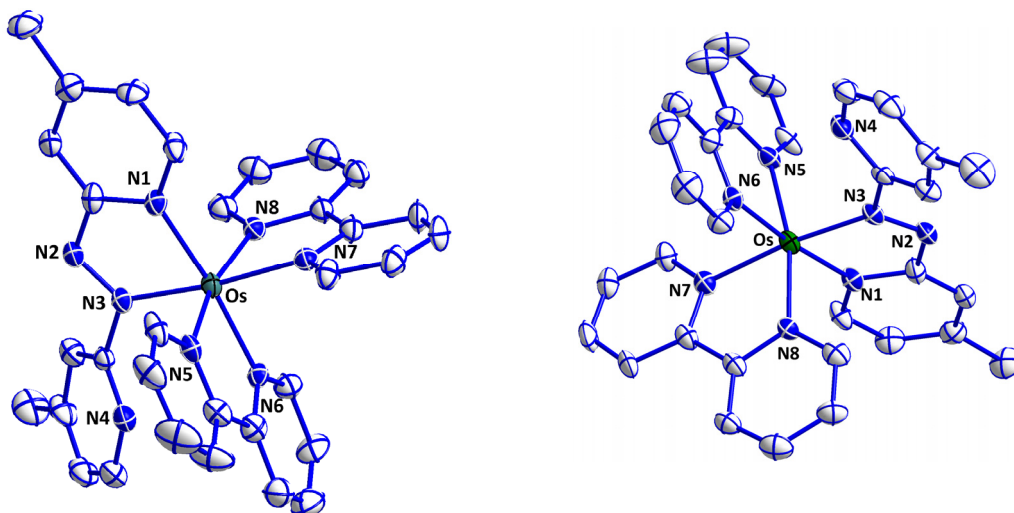


Abb. 10.4.2 Δ-Isomer des [(abpy-Me)Os(bpy)₂]²⁺ und Λ-Isomer des [(abpy-Me)Os(bpy)₂]²⁺, PF₆⁻ aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

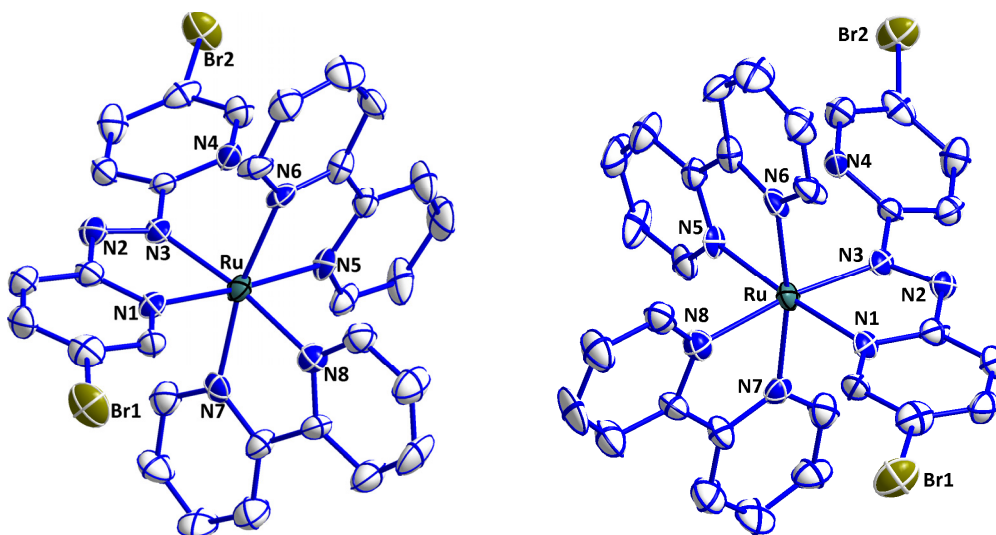


Abb. 10.4.3 Δ -Isomer des $[(abpy-Br)Ru(bpy)_2]^{2+}$ und Λ -Isomer des $[(abpy-Br)Ru(bpy)_2]^{2+}$, PF_6^- aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

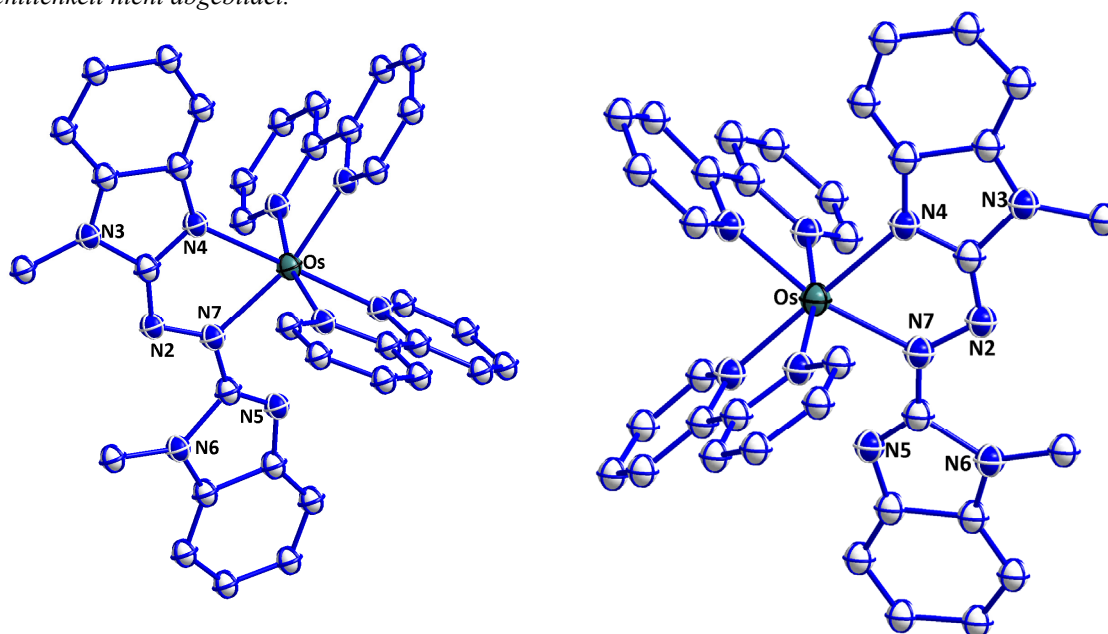


Abb. 10.4.4 Δ -Isomer des $[(abbi)Os(bpy)_2]^{2+}$ und Λ -Isomer des $[(abbi)Os(bpy)_2]^{2+}$, PF_6^- aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die erhaltenen Molekülstrukturen (Abbildung 10.4.1 – 10.4.2, Anhang A) enthielten jeweils beide Isomere, jeweilig im Verhältnis 1:1. Die Ruthenium- und Osmiumverbindungen mit dem methylsubstituierten 2,2'-Azobispyridin wurden in orthorhombischer Raumgruppe ($Pbcn$) vorgefunden. Das $[(abpy-Br)Ru(bpy)_2](PF_6)_2$ kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe ($C2/c$). Für das $[(abbi)Os(bpy)_2](PF_6)_2$, das im primitiven monoklinen Gitter vorgefunden und in $P2_1/c$ gelöst wurde, sind sowohl die erhaltenen Standardabweichungen wie auch die anderen Güterwerte als nicht gut zu bewerten. Dies kann zum Teil an einer starken Fehlordnung eines Hexafluorophosphatanions liegen, zum anderen an Verwachsungen der Kristalle, die in Form von dünnen Plättchen vorlagen. Die für die Bindungslängen-Oxidationsstufenkorrelation aussagekräftige N-N-Bindung liegt bei allen vier Verbindungen als Doppelbindung mit starker Verlängerung durch π -Rückbindung vor.

$[(\text{abpy-Me})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$	d[Å]	$[(\text{abpy-Me})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$	d[Å]	$[(\text{abpy-Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$	d[Å]	$[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$	d[Å]
Ru – N1	2.056(3)	Os – N1	2.035(4)	Ru – N1	2.054(5)	Os – N1	2.057(14)
Ru – N3	1.996(4)	Os – N3	1.972(4)	Ru – N3	2.014(5)	Os – N3	2.062(14)
Ru – N5	2.082(3)	Os – N5	2.059(4)	Ru – N5	2.066(5)	Os – N4	2.066(14)
Ru – N6	2.105(3)	Os – N6	2.069(4)	Ru – N6	2.082(6)	Os – N6	2.08(2)
Ru – N7	2.074(4)	Os – N7	2.087(4)	Ru – N7	2.097(6)	Os – N7	2.097(13)
Ru – N8	2.082(3)	Os – N8	2.052(4)	Ru – N8	2.098(6)	Os – N8	2.198(19)
N2 – N3	1.308(5)	N2 – N3	1.313(5)	N2 – N3	1.303(7)	N2 – N3	1.29(2)

Tab. 10.4.1 Ausgewählte Bindungslängen im Kristall in Ångström.

$[(\text{abpy-Me})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$		$[(\text{abpy-Me})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$		$[(\text{abpy-Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$	
N1 – Ru – N3	76.53(13)	N1 – Os – N3	76.01(13)	N1 – Ru – N3	75.8(2)
N1 – Ru – N5	88.24(13)	N1 – Os – N5	100.23(14)	N1 – Ru – N5	175.8(2)
N1 – Ru – N6	99.12(12)	N1 – Os – N6	173.96(14)	N1 – Ru – N6	98.2(2)
N1 – Ru – N7	99.43(13)	N1 – Os – N7	99.74(13)	N1 – Ru – N7	89.7(2)
N1 – Ru – N8	173.82(13)	N1 – Os – N8	87.96(15)	N1 – Ru – N8	97.7(2)
N3 – Ru – N5	97.15(13)	N3 – Os – N5	94.12(13)	N3 – Ru – N5	101.1(2)
N3 – Ru – N6	173.98(13)	N3 – Os – N6	98.23(13)	N3 – Ru – N6	91.5(2)
N3 – Ru – N7	93.06(13)	N3 – Os – N7	173.57(13)	N3 – Ru – N7	97.5(2)
N3 – Ru – N8	97.62(13)	N3 – Os – N8	97.13(16)	N3 – Ru – N8	172.4(2)
N5 – Ru – N6	78.41(13)	N5 – Os – N6	78.12(14)	N5 – Ru – N6	78.8(2)
N5 – Ru – N7	168.42(13)	N5 – Os – N7	91.38(14)	N5 – Ru – N7	93.5(2)
N5 – Ru – N8	94.44(13)	N5 – Os – N8	167.42(14)	N5 – Ru – N8	85.5(2)
N6 – Ru – N7	91.77(13)	N6 – Os – N7	86.12(13)	N6 – Ru – N7	169.2(2)
N6 – Ru – N8	86.84(13)	N6 – Os – N8	94.66(14)	N6 – Ru – N8	93.4(2)
N7 – Ru – N8	78.69(13)	N7 – Os – N8	77.73(16)	N7 – Ru – N8	78.2(2)

Tab. 10.4.2 Ausgewählte Bindungswinkel(°) im Kristall von $[(\text{abpy-Me})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (links) und $[(\text{abpy-Me})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (rechts).

10.5 Elektrochemie

Die Zyklovoltammogramme der einkernigen Verbindungen wurden in Dichlormethan mit Bu_4NPF_6 als unterstützendem Elektrolyten bei Raumtemperatur gemessen und gegen das $\text{Fc}^{+/0}$ -Paar referenziert. Auf die Auswertung der Reduktionen des Bipyridins wurde aufgrund der Übersichtlichkeit verzichtet. Bei einigen Verbindungen ist die erste Reduktion eines Bipyridins abgebildet. Alle Verbindungen zeigen zwei reversible Reduktionen und eine zumeist reversible Oxidation (Abbildungen 10.5.1 – 10.5.3). Die Oxidation des Osmiums erfolgt, im Vergleich zu der des Rutheniums, bei geringerem Potential, dies spiegelt die energetisch höhere Lage des 5d-Elements gegenüber des 4d-Analogen wieder und die damit verbundene größere Stabilität der höheren Oxidationsstufe. Durch die Wahl der Substituenten konnte das Halbstufenpotential der Oxidation beeinflusst werden. Dies kann mit der Basizität (σ -Donorstärke) der verwendeten Akzeptorliganden korreliert werden^[38]. Für elektronenarme Liganden, mit Substituenten die Elektronendichte aus dem π -System abziehen, ist die Metall-Oxidation erschwert. So zeigen die Verbindungen mit einem CF_3 -Substituenten das höchste Oxidationspotential (Tabelle 10.5.1), Verbindungen mit einem Methylsubstituenten weisen das Geringste auf. Je elektronenreicher der Brückenligand ist, desto leichter ist die Oxidation, da die M(III)-Stufe besser stabilisiert werden kann. Das Oxidationspotential des $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (Abbildung 10.5.2, links) ist aufgrund der erhöhten Anzahl an Stickstoffatomen deutlich

geringer gegenüber dem der 2,2'-Azobispyridinderivate, liegt jedoch nicht so tief wie das Oxidationspotential des $[(abcp)Os(bpy)_2]^{2+}$ ^[46c]. Die Oxidation des $[(abpy-NO_2Cl)Os(bpy)_2]$ (Abbildung 10.5.2, Mitte) ist erwartungsgemäß nicht reversibel, liegt jedoch bei einem niedrigerem Potential, was so nicht erwartet wurde, da der Brückenligand äußerst elektronenarm ist. Denkbar sind hier mesomere Effekte, die das Halbstufenpotential maßgeblich beeinflussen.

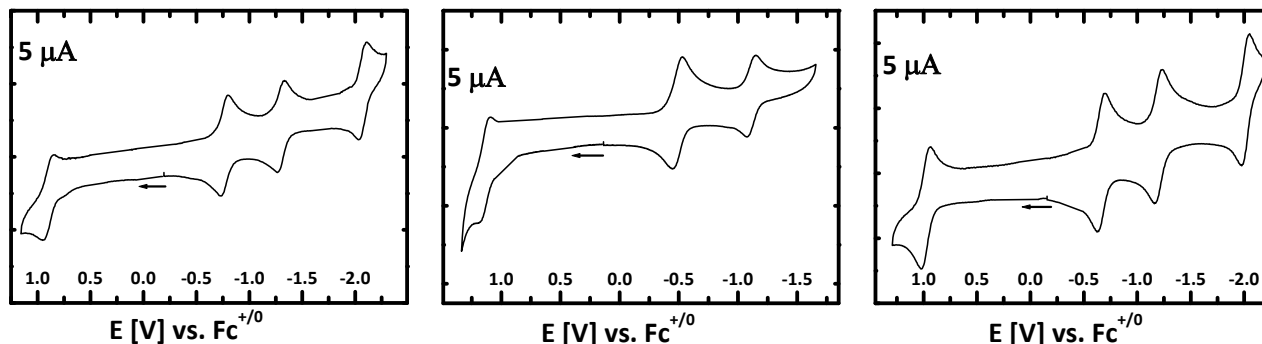


Abb. 10.5.1 Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 ($0.1 M Bu_4NPF_6$) von $[(abpy-Br)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$ (links), $[(abpy-CF_3)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$ (Mitte) und $[(abpy-Cl)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$ (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 mV/s$.

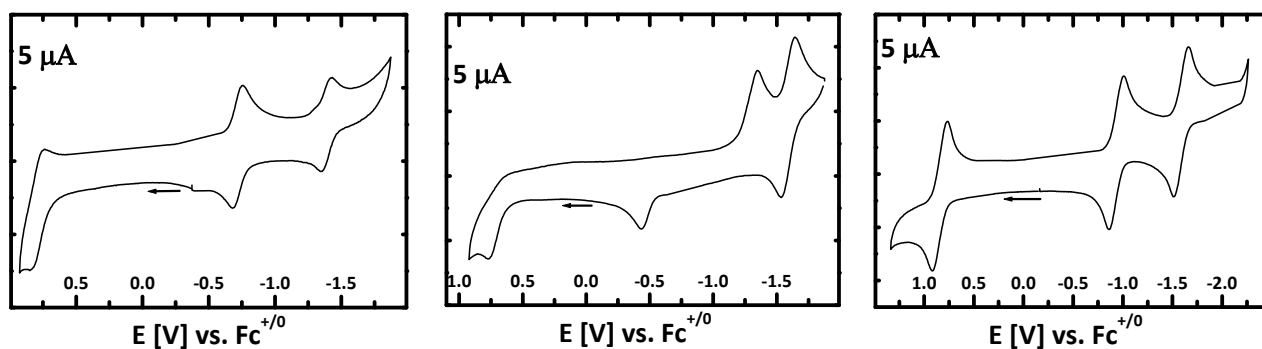


Abb. 10.5.2 Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 ($0.1 M Bu_4NPF_6$) von $[(abbi)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$ (links), $[(abpy-NO_2Cl)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$ (Mitte) und $[(abpy-CH_3)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$ (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 mV/s$.

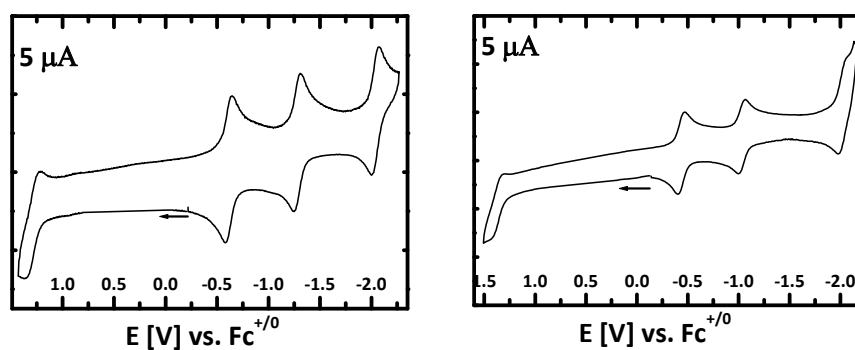
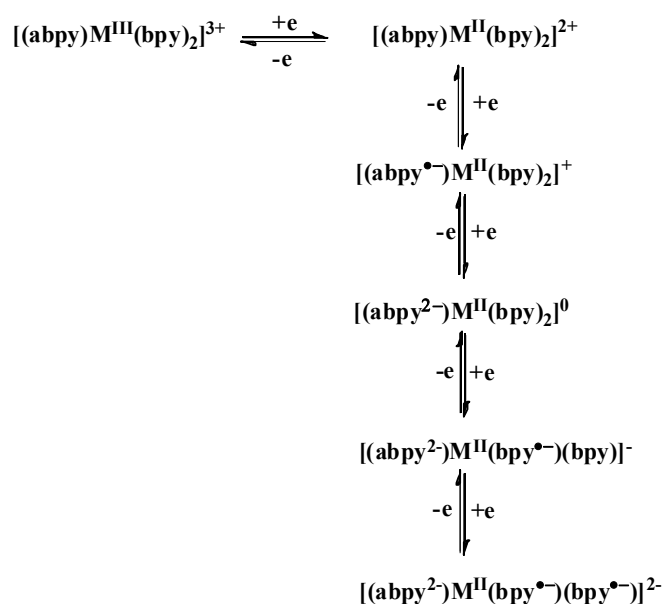


Abb. 10.5.3 Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 ($0.1 M Bu_4NPF_6$) von $[(abpy-Br)Ru^{II}(bpy)_2]^{2+}$ (links) und $[(abpy-CF_3)Ru^{II}(bpy)_2]^{2+}$ (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 mV/s$.

Die erste und zweite Reduktion verlaufen, wie beschrieben^[47, 90], auf den azoverbrückten Liganden. Die Reduktionen der Osmiumverbindungen liegen negativer als die der entsprechenden Rutheniumverbindungen, was aus dem besseren π -Rückbindungscharakter des höheren Homologen resultiert. Die erhöhte Stärke der Rückbindung ist durch die größere räumliche Ausdehnung der Metall-d-Orbitale und die bessere Überlappung mit den Ligand- π^* -Orbitalen aufgrund der energetischen Nähe zu erklären^[38]. Die Reduktionspotentiale der ersten Einelektronenaufnahme sind durch die elektronenarmen Brückenliganden begünstigt. Dies kann in der verbesserten π -Akzeptorfähigkeit begründet liegen^[46b]. Die zweite Reduktion ist

nahezu unabhängig vom Metallfragment bei ähnlichen Potentialen vorzufinden, aufgrund der negativen Ladung im π^* -Orbital der verbrückenden Liganden ist das Ausmaß der π -Rückbindung stark eingeschränkt^[38]. Das $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ ist vom elektrochemischen Verhalten her wieder zwischen dem der Bipyridinkomplexe des Osmiums von abpy und abcp einzuordnen. Das $[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ zeigt eine deutlich erschwerte irreversible erste Reduktion, deren Rückwelle um 900 mV verschoben ist. Die zweite Oxidation erscheint wieder reversibel, dieses Verhalten ist vom freien Liganden bekannt und vermutlich mit einer Umlagerung des Systems verbunden.



Schema 10.5.1 Redoxschema der einkernigen Osmium- und Rutheniumverbindungen.

Die Redoxpotentiale dieser Verbindungen geben einen indirekten Einblick auf die relative Lage von Ligand- π^* - und Metall-d-Orbitalen^[38]. Der Abstand zwischen erster Oxidation und erster Reduktion spiegelt so die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wieder. Mit $\Delta E_1 = E_{\text{ox}} - E_{\text{red1}}$ kann der Einfluss der Substituenten auf den Abstand zwischen den beiden Niveaus ermittelt werden. Für die Osmiumverbindungen ist die Differenz geringer als für die entsprechenden Rutheniumverbindungen^[38]. Bei den Osmiumkomplexen mit halogen- oder CF_3 -substituierten Liganden ist der Abstand gleich. Die methylsubstituierten Verbindungen zeigen einen größeren Abstand. Mit über 2.10 V ist für $[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]$ der HOMO – LUMO-Abstand am größten. Durch die Differenz $\Delta E_2 = E_{\text{red1}} - E_{\text{red2}}$ (Tabelle 10.5.2) kann die Stabilität des radikalischen azoverbrückten Liganden abgeschätzt werden^[46c]. Hier zeigt sich wiederum, dass die elektronenschiebenden Substituenten die größte Differenz erzeugen und somit in der Lage sind die radikalische Form am stärksten zu stabilisieren. Das $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$, das einen kleinen ΔE_1 -Wert und somit geringen HOMO – LUMO Abstand aufweist, zeigt einen relativ hohen ΔE_2 -Wert, der für die Fähigkeit des Liganden spricht, die radikalische Form zu stabilisieren. Das $[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ hingegen besitzt einen sehr geringen ΔE_2 -Wert, was aufgrund der Stabilisierung zweier negativer Ladungen durch die Nitrogruppen zustande kommen kann.

		$E_{1/2}$ [V]	ΔE [mV]
$[(\text{abpy-Br})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-Br}^{\cdot-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.75	60
$[(\text{abpy-Br}^{\cdot-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abpy-Br}^{2-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 1.28	60
$[(\text{abpy-Br})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-Br})\text{Os}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 0.89	70
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-CF}_3^{\cdot-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.50	65
$[(\text{abpy-CF}_3^{\cdot-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abpy-CF}_3^{2-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 1.08	60
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-CF}_3)\text{Os}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 1.13	65
$[(\text{abpy-Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.66	70
$[(\text{abpy-Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abpy-Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 1.20	70
$[(\text{abpy-Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-Cl})\text{Os}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 0.98	70
$[(\text{abpy-Me})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-Me})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.91	70
$[(\text{abpy-Me})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abpy-Me})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 1.59	70
$[(\text{abpy-Me})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-Me})\text{Os}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 0.85	75
$[(\text{abbi})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abbi})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.71	70
$[(\text{abbi})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abbi})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 1.39	70
$[(\text{abbi})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abbi})\text{Os}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 0.78	70
$[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightarrow [(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		$E_{\text{pc}} = -1.34$	900
$[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 1.59	100
$[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightarrow [(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		$E_{\text{pa}} = +0.76$	--
$[(\text{abpy-Br})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-Br}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.61	60
$[(\text{abpy-Br}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abpy-Br}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 1.28	60
$[(\text{abpy-Br})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-Br})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 1.30	80
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-CF}_3^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.44	60
$[(\text{abpy-CF}_3^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abpy-CF}_3^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 1.04	60
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-CF}_3)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 1.36	60
$[(\text{abpy})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy}^{\cdot-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.83	
$[(\text{abpy}^{\cdot-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abpy}^{2-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 1.37	
$[(\text{abpy})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy})\text{Os}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 0.88	
$[(\text{abpy})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.81	
$[(\text{abpy}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abpy}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 1.47	
$[(\text{abpy})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 1.29	
$[(\text{abcp})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abcp}^{\cdot-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.54	
$[(\text{abcp}^{\cdot-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abcp}^{2-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 0.76	
$[(\text{abcp})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abcp})\text{Os}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 0.56	
$[(\text{abcp})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abcp}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.39	
$[(\text{abcp}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abcp}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 0.99	
$[(\text{abcp})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abcp})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 1.20	
$[(\text{abpy-Me})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-Me}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+$		- 0.71	
$[(\text{abpy-Me}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{abpy-Me}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^0$		- 1.42	
$[(\text{abpy-Me})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{abpy-Me})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$		+ 1.26	

Tab. 10.5.1 Halbstufenpotentiale bei 100 mV/s und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen und im Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen: $[(\text{abpy})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$: $\text{Li}^{\text{I}90}$; $[(\text{abpy})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$: $\text{Li}^{\text{I}47}$, $[(\text{abcp})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$: $\text{Li}^{\text{I}46\text{cl}}$, $[(\text{abcp})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$: $\text{Li}^{\text{I}91}$, $[(\text{abpy-Me})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$: $\text{Li}^{\text{I}45\text{a}}$. Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinarbeits Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen $\text{Fc}^{+/0}$.

	ΔE_1 [V]	ΔE_2 [V]
$[(\text{abpy-Br})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.64	0.53
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.64	0.58
$[(\text{abpy-Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.64	0.54
$[(\text{abpy-Me})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.76	0.66
$[(\text{abbi})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.49	0.68
$[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	2.10	0.25
$[(\text{abpy-Br})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.91	0.67
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.80	0.60
$[(\text{abpy})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.71	0.54
$[(\text{abpy})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.95	0.66
$[(\text{abcp})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.10	0.22
$[(\text{abcp})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.59	0.60
$[(\text{abpy-Me})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$	1.97	0.71

Tab. 10.5.2 Differenzen der Halbstufenpotentiale $\Delta E_1 = |E_{\text{ox}}| + |E_{\text{red1}}|$; $\Delta E_2 = |E_{\text{red1}}| + |E_{\text{red2}}|$.

10.6 UV/Vis/NIR-Spektroskopie und UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Verbindungen des Osmium(II) oder Ruthenium(II) weisen mit α -Diiminliganden wie Bipyridin oder 2,2'-Azobispyridin intensive MLCT-Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums auf (Abbildung 10.6.1). Bei Verbindungen des Typs $[(\text{abpy})\text{M}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ru}$) treten drei verschiedene MLCTs auf^[47]. Zwei der Übergänge sind als ¹MLCTs anzusehen (Schema 10.6.1). Die intensive energiereiche Bande bei ca. 500 nm ist einem $d(\text{Os}) \rightarrow \pi^*(\text{abpy})$ -Übergang zuzuordnen^[47]. Die Bande, die aufgrund eines $d(\text{Os}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ -Übergangs zustande kommt, ist als energiereichere Schulter zu beobachten. Die entsprechenden Übergänge der Rutheniumverbindungen sind aufgrund des höheren Abstands der Energieniveaus bei Wellenlängen > 500 nm zu finden. Die Symmetrie der MLCT-Banden lässt auf eine deutliche Lokalisation des angeregten Zustands schließen. Ein ³MLCT kann bei höheren Wellenlängen im NIR als sehr unintensive und breite Bande gefunden werden^[47]. Dieser Übergang (Triplet-Singulett) ist paritätsverboten, kann aber aufgrund der hohen Spin-Bahn-Kopplung des Osmium(II) ($\xi = 2900 \text{ cm}^{-1}$, $\xi(\text{Ru(II)}) = 990 \text{ cm}^{-1}$) zustande kommen. Je größer die Spin-Bahn-Kopplung, ist desto intensiver sind diese Übergänge, weswegen die Beobachtung dieser ³MLCTs bei den entsprechenden Rutheniumverbindungen schwieriger ist. Diese ³MLCT-Übergänge können allerdings erst nach CT-Anregung zu $(d_\pi)^5(\pi^*)^1$ auftreten^[47]. Absorptionen unterhalb von 350 nm sind als IL- („intra-ligand“) Banden ($\pi \rightarrow \pi^*$) aufzufassen^[38]. Durch die elektronenziehenden Substituenten (Cl, Br und CF₃) konnte eine Verschiebung des ¹MLCTs ($d(\text{Os}) \rightarrow \pi^*(\text{abpy})$) in Richtung höherer Wellenlänge beobachtet werden (Tabelle 10.6.1). Dies ist mit einem

verringerten Abstand zwischen HOMO (Metall) und LUMO (Ligand) begründet. Der $^1\text{MLCT}$ ($d(\text{Os}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$) tritt bei $[(\text{abpy-Br})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (Abbildung 10.6.1, links) nicht als Schulter, sondern als klar erkennbare Bande bei 390 nm auf. $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (Abbildung 10.6.1, rechts) zeigt einen sehr intensiven Übergang bei 500 nm ($\epsilon = 20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) der von zwei Schultern bei 450 nm und 550 nm flankiert wird. Der freie Ligand absorbiert bei ähnlichen Energien ebenfalls sehr intensiv, weswegen dies eventuell keinen reinen MLCT darstellt, sondern hier mehrere Banden überlagern. Weiterhin zu bemerken ist, dass der $^3\text{MLCT}$ bei relativ großer Wellenlänge um 760 nm zu beobachten ist. Für $[(\text{abcp})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ liegt das Bandenmaximum für den paritätatsverbotenen Übergang bei 900 nm, für die anderen Verbindungen tiefer im NIR-Bereich. Für $[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ ist eine unsymmetrische Bande mit Maxima bei 410 nm und 490 nm zu beobachten, die eventuell durch Delokalisation des angeregten Zustands zustande kommt. Der freie Ligand zeigt in diesem Wellenlängenbereich keine Übergänge.

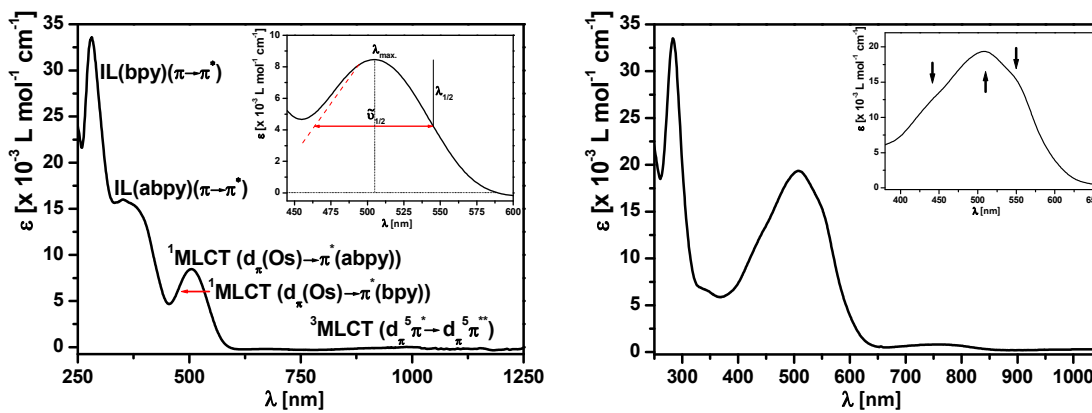
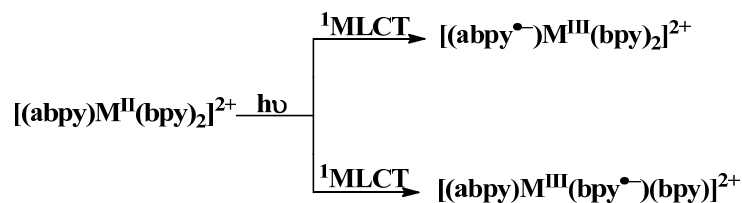


Abb. 10.6.1 UV/Vis/NIR-Spektren in CH_2Cl_2 von $[(\text{abpy-Br})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (links) und $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (rechts).

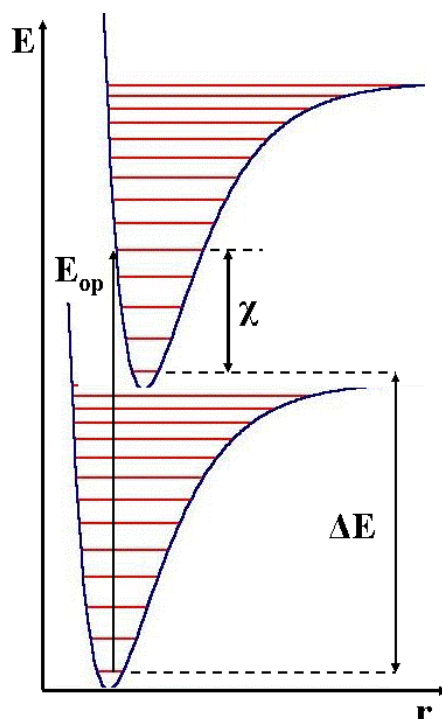
Formal^[38] wird bei einem $^1\text{MLCT}$ das Zentralmetall oxidiert und ein Ligand reduziert. In grober Näherung ändert sich im Verlauf der Absorption der Kernabstand nicht, da Elektronenbewegungen im Allgemeinen viel schneller als Bewegungen der schweren Kerne erfolgen (Franck-Condon-Prinzip). In einem Potentialschaubild (Schema 10.6.2) kann deshalb vom niedrigsten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands eine vertikale Anregung (E_{op}) auf höhere Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustands erfolgen^[38].



Schema 10.6.1 $^1\text{MLCT}$ -Übergänge durch optische Anregung^[38].

Dies ist eine Konsequenz der im Allgemeinen unterschiedlichen Gleichgewichtsgeometrien beider Zustände. Es werden dabei mehrere angeregte Schwingungsniveaus bevölkert, so dass sich im Normalfall eine Gausssche Verteilung einstellt, die in einer glockenförmigen Absorptionsbande resultiert. Von den hohen Schwingungsniveaus des angeregten Zustands aus relaxiert das Elektron in den Grundzustand des

elektronisch angeregten Zustands. Der Abstand zwischen elektronischem Grund- und angeregtem Zustand kann in grober Näherung als HOMO – LUMO-Abstand (ΔE) aufgefasst werden. Die Differenz $\chi = E_{op} - \Delta E$ beinhaltet deshalb Beiträge zur intermolekularen (Solvatation) und intramolekularen (Geometrie) Reorganisation^[38].



Schema 10.6.2 Potentialkurven des elektronischen Grund- und angeregten Zustands^[38].

Die Osmiumverbindungen zeigen einen höheren χ -Wert als die entsprechenden Rutheniumverbindungen. Da die Halbwertsbreiten $\tilde{\nu}_{1/2}$ des $^1\text{MLCT } d(\text{Os}) \rightarrow \pi^*(\text{abpy})$ jedoch in der selben Größenordnung liegen, kann die schwer fassbare intermolekulare Reorganisation der umgebenden Lösungsmittelmoleküle eine wesentliche Rolle spielen^[38]. Im Vergleich zwischen den Komplexen mit verschiedenen Substituenten fällt auf, dass die mit Bromo- und Methylsubstituenten sehr geringe χ -Werte zeigen (Tabelle 10.6.1). Der $^1\text{MLCT } (d(\text{Os}) \rightarrow \pi^*(\text{abpy-Me}))$ des $[(\text{abpy-Me})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$ besitzt jedoch eine sehr hohe Halbwertsbreite, die üblicherweise mit einer starken Geometrieänderung der Verbindung einhergeht. Für die Liganden mit CF_3 -Substituenten ist der Franck-Condon-Beitrag noch höher als für unsubstituiertes abpy. Abcp zeigt außerordentlich hohe χ -Werte, wie auch die Verbindung mit dem ebenfalls stickstoffreichen Liganden abbi, obwohl hier nicht klar ist, ob die Absorption einen reinen $^1\text{MLCT}$ darstellt (siehe oben), weswegen die Halbwertsbreite nicht eindeutig bestimmbar ist. Für $[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ kann diese Beziehung nicht diskutiert werden, da sowohl die Oxidation wie auch die Reduktion als irreversibel zu bezeichnen sind.

	ΔE_1 [V]	$\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ [cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	E_{op} [eV]	χ
$[(abpy-Br)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.64	3330	510	2.43	0.79
$[(abpy-CF_3)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.64	3562	500	2.48	0.84
$[(abpy-Cl)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.64	3704	500	2.48	0.84
$[(abpy-Me)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.76	3907	500	2.47	0.71
$[(abbi)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.49	5042	500	2.48	0.99
$[(abpy-NO_2Cl)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$	2.10	nb	490	2.53	0.43
$[(abpy-Br)Ru^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.91	3750	530	2.34	0.43
$[(abpy-CF_3)Ru^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.80	4004	530	2.34	0.54
$[(abpy)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.71	3500	492	2.52	0.81
$[(abpy)Ru^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.95	3550	512	2.45	0.50
$[(abcp)Os^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.10	nb	475	2.61	1.51
$[(abcp)Ru^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.59	nb	501	2.47	0.88
$[(abpy-Me)Ru^{II}(bpy)_2]^{2+}$	1.97	nb	506	2.45	0.48

Tab 10.6.1 Differenzen der Hablbestufenpotentiale $\Delta E_1 = |E_{ox}| + |E_{red1}|$; $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ = Halbwertsbreite in cm⁻¹; E_{op} [eV], $1\text{ev} = 8065.5\text{ cm}^{-1}$, Franck-Condon-Beitrag $\chi = E_{op} [\text{eV}] - \Delta E [\text{V}]$ (nb = nicht bestimmt)^[46b]. Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen : $[(abpy)Os^{II}(bpy)_2](PF_6)_2$: Lit^[90]; $[(abpy)Ru^{II}(bpy)_2](PF_6)_2$: Lit^[47], $[(abcp)Os^{II}(bpy)_2](PF_6)_2$: Lit^[46c], $[(abcp)Ru^{II}(bpy)_2](PF_6)_2$: Lit^[91], $[(abpy-Me)Ru^{II}(bpy)_2](PF_6)_2$: Lit^[45a].

Die Oxidation verläuft metallzentriert von M(II) zu M(III) (M = Os, Ru), dabei verschiebt sich der ¹MCLT (d(M) → π*(abpy)) üblicherweise unter Intensitätsabnahme aufgrund der schlechteren Überlappung bzw. Rückbindung zu kleinerer Wellenlänge^[38]. Für die Verbindungen mit Bromsubstituenten wird jedoch eine neue, sehr intensive Bande bei 420 nm (17000 L mol⁻¹ cm⁻¹) für die Osmiumverbindung und 400 nm (27000 L mol⁻¹ cm⁻¹) für die Rutheniumverbindung beobachtet. Der breite ³MLCT verschwindet vollständig, dafür ist im NIR bei ca. 1650 nm für alle Osmiumverbindungen ein breiter sehr unintensiver Übergang zu beobachten, der als sogenannte Ligandenfeldbande identifiziert werden kann. Ligandenfeldbanden resultierend aus verbotenen d-d-Übergänge, die aufgrund der hohen Spin-Bahn-Kopplung des Osmium(III) beobachtet werden können. Für die Rutheniumverbindungen wie $[(abpy)Ru(bpy)_2]^{2+}$ und $[(abpy-CF_3)Ru(bpy)_2]^{2+}$ ist die Oxidation im allgemeinen irreversibel, da sie, wie auch schon die Untersuchung^[47] des Dikations anzeigt, zu starken Geometrieänderungen führt. Jedoch kann anhand der Oxidation des $[(abpy-Br)Ru(bpy)_2]^{2+}$ (Abbildung 10.6.5) gezeigt werden, wie es das Auftreten von isosbestischen Punkten sowie Rückgewinnung des Ausgangsspektrums durch Re-Reduktion beweist, dass die Reaktion elektrochemisch wie auch chemisch als reversibel zu betrachten ist. Dies ist schon aufgrund der geringen Halbwertsbreite und dem kleinen Franck-Condon-Faktor des Dikations zu vermuten (Tabelle 10.6.1). Der Vergleich der UV/Vis/NIR-Spektren von $[(abpy-CF_3)Ru(bpy)_2]^{3+}$ und $[(abpy-Br)Ru(bpy)_2]^{3+}$ (Abbildung 10.6.6 und 10.6.5) zeigt, dass bei der trifluorsubstituierten Verbindung aufgrund des Elektronenmangels eine sehr

starke Geometrieänderung erfolgt. Die Oxidation des $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (Abbildung 10.6.8) zeigt eine Verschiebung der $^1\text{MLCT}$ -Bande zu geringerer Energie und eine Zunahme der Intensität. Dies zeigt an, dass die Orbitalenergien nicht identisch zu den anderen Verbindungen sind, und kann ohne DFT-Rechnungen nur unzureichend interpretiert werden.

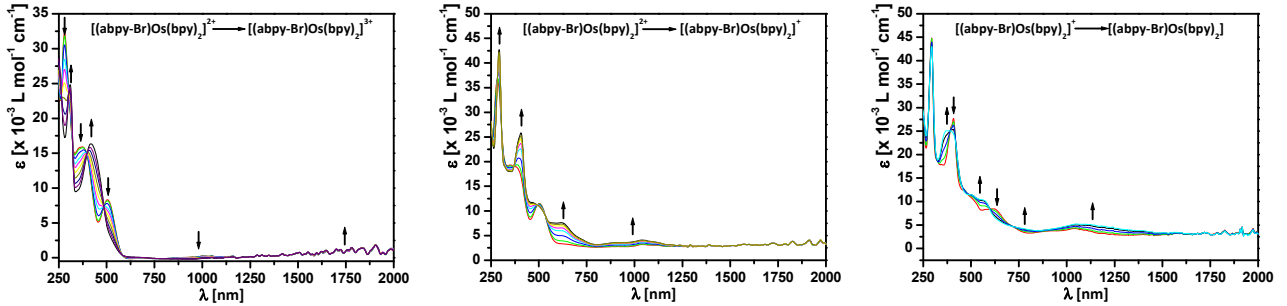


Abb. 10.6.2 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy-Br})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts).

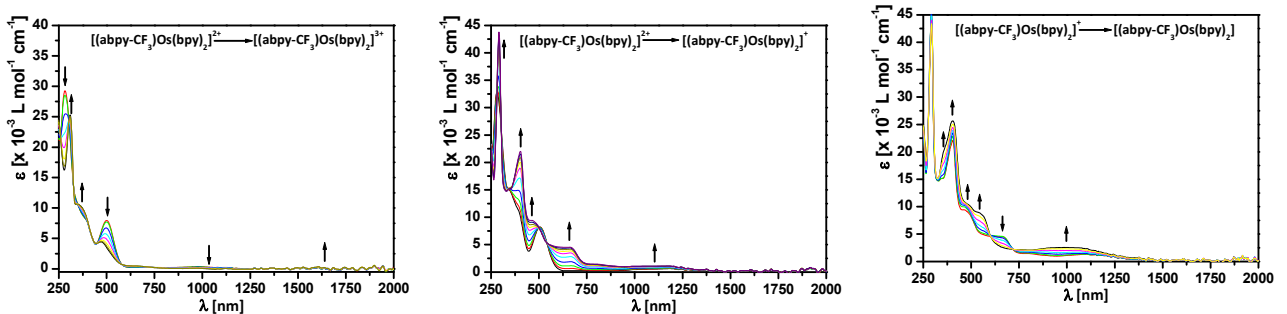


Abbildung 10.6.3 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy-CF}_3)\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts).

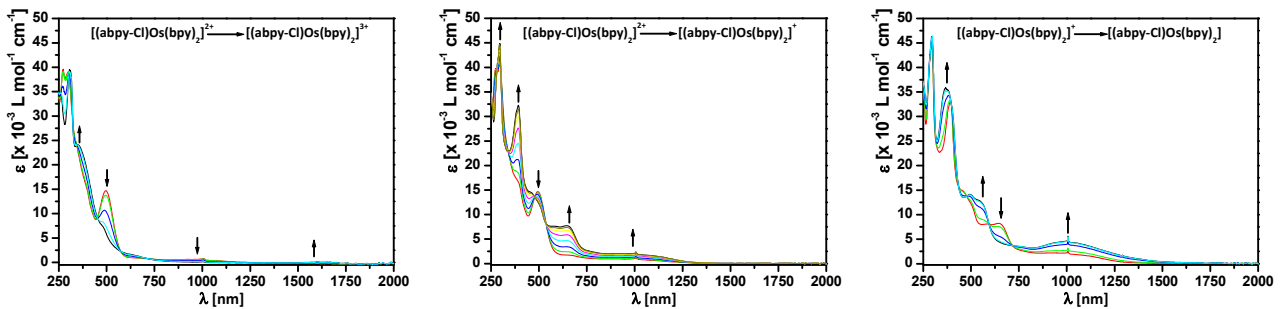


Abb. 10.6.4 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy-CF}_3)\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts).

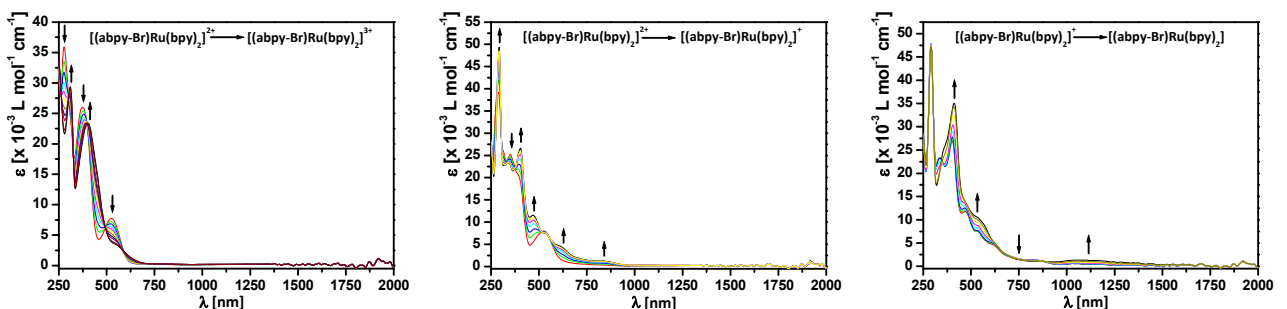


Abb. 10.6.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy-Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts).

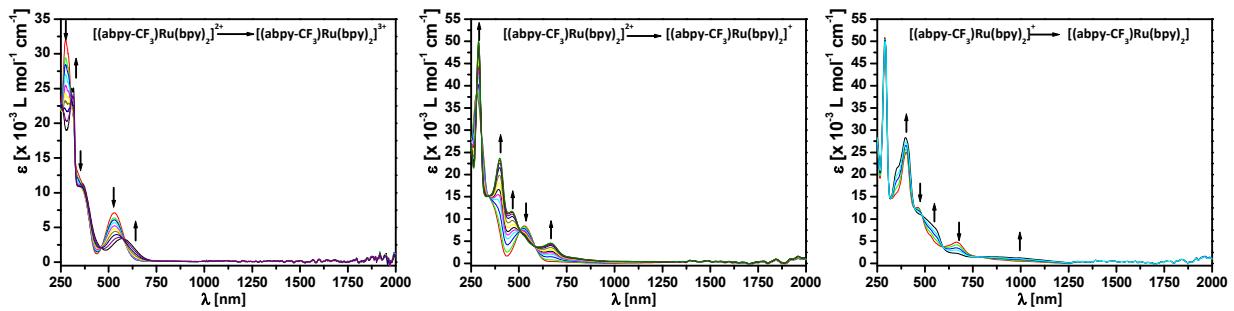


Abb. 10.6.6 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy-CF}_3)\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts).

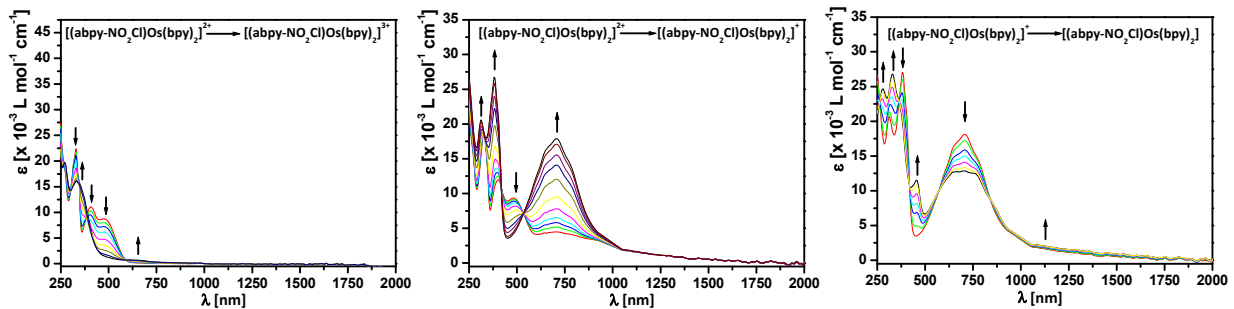


Abb. 10.6.7 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts).

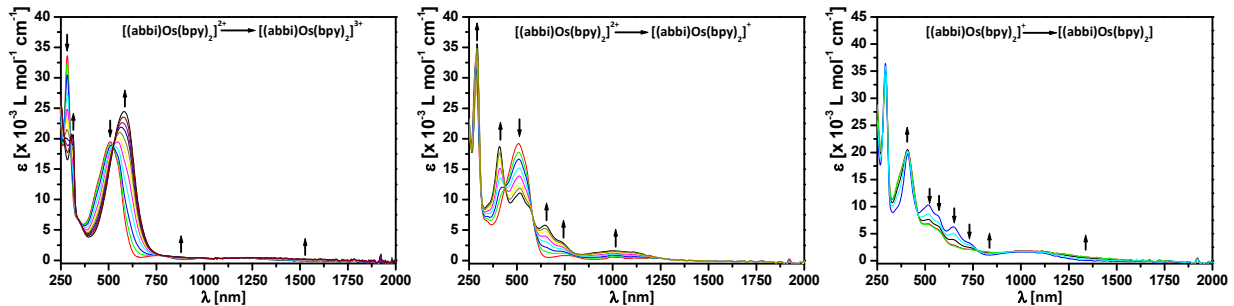


Abb. 10.6.8 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts).

Die erste Reduktion entspricht einer Elektroneneinlagerung in die Azofunktion, wodurch die Intensität des ¹MLCT abnimmt und sich in Richtung höherer Energie verschiebt. Durch Besetzung des LUMOs mit einem Elektron verringert sich die Rückbindung durch Schwächung der Akzeptorfähigkeit drastisch. Die Bande ist bei ca. 400 nm zu beobachten, wird vermutlich durch IL-Übergänge $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{abpy}^{\bullet-}$) überlagert. Die Übergänge über 600 nm kommen vermutlich aufgrund einer Resonanzstruktur zustande und stellen einen LMCT von einem energetisch hochgelegenen π -Orbital des abpy^{2-} in ein halbbesetztes d-Orbital des Metall(III)-Zentrums^[38] (Schema 10.6.3) dar.



Schema 10.6.3 Resonanzstruktur des Monokations ($M = \text{Os}, \text{Ru}$)^[38].

Die Absorptionen, die im NIR bei den Osmiumverbindungen zu beobachten sind, könnten LLCT-Banden darstellen. Dies würden elektronische Übergänge von der radikalischen- oder der Hydrazidoform des Azoliganden zum Bipyridin ($\pi^*(abpy^{\cdot-}) \rightarrow \pi^*(bpy)$ und $\pi^*(abpy^{2-}) \rightarrow \pi^*(bpy)$) sein. Dass dies bei den entsprechenden Rutheniumverbindungen nicht beobachtet werden kann, liegt an der größeren Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ des Osmium(II), die das Spinverbot aufheben kann^[38].

Durch die zweite Reduktion intensiviert sich dieser langwellige LLCT bei den Osmiumverbindungen, für die entsprechenden Rutheniumverbindungen sind diese Banden nach der zweiten Reduktion gleichfalls zu beobachten, aufgrund der geringen Spin-Bahn-Kopplung jedoch mit verringerter Intensität. Der IL ($\pi \rightarrow \pi^*(abpy^{2-})$) ist in Richtung höherer Energie verschoben, die ¹MLCTs zum Bipyridin bleiben im sichtbaren Bereich bestehen, sind aber langwellig verschoben, da durch die starke σ -Donorwirkung der zweifach negativ geladenen Azoverbindungen die d-Orbitale des Osmium erhöht sind^[38].

n	λ_{\max} [nm] (x 10 ⁻³ ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
$[(\text{abpy-Br})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{3+}$	310(25), 420(17), 1700 sh
$[(\text{abpy-Br})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$	280(37), 350sh(20), 390(17), 510(12), 1000(0.5)
$[(\text{abpy-Br})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	290(42), 385sh(24), 410(25), 480(12), 630(7), 1000sh(3)
$[(\text{abpy-Br})\text{Os}(\text{bpy})_2]^0$	290(45), 370(25), 500sh(12), 580(10), 780(3), 1090(4)
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Os}(\text{bpy})_2]^{3+}$	310(25), 370(10), 480(5), 1650sh
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$	280(45), 340sh(22), 400sh(16), 500(12), 1000(1)
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	290(42), 405(22), 470(10), 670(5), 800(2), 1050sh(2)
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Os}(\text{bpy})_2]^0$	290(45), 355sh(20), 400(26), 480(11), 560(8), 1020(2)
$[(\text{abpy-Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{3+}$	305(38), 350(27), 480sh(6), 1600sh
$[(\text{abpy-Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$	290(40), 390sh(17), 500(15), 980(1)
$[(\text{abpy-Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	295(45), 400(32), 470(15), 660(12), 1000(2)
$[(\text{abpy-Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^0$	300(45), 370(25), 500sh(14), 560(12), 1000(5)
$[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{3+}$	310(20), 350sh(6), 390(25), 870(1), 1500(1)
$[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$	290(33), 300(19), 350sh(6), 440sh(15), 500(20), 550sh(15) 760(1)
$[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	300(35), 410(18), 520(12), 580sh(8), 650(6), 740sh(3), 1020(2)
$[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^0$	290(37), 410(20), 520(7), 580sh(5), 760(2), 1300(1)
$[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{3+}$	270(20), 330sh(16), 360sh(15), 650(2)
$[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$	270sh(19), 330(22), 410(12), 490(7)
$[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	310(22), 380(27), 640sh(16), 710(18), 800sh(13)
$[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^0$	280(24), 330(27), 370sh(22), 460(12), 640sh(12), 705sh(12), 770sh(12)
$[(\text{abpy-Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{3+}$	280(36), 350sh(15), 400(27), 530sh(8)
$[(\text{abpy-Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$	280(36), 310sh(27), 380(26), 530(7.5)
$[(\text{abpy-Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$	290(50), 340sh(22), 405(27), 470(12), 620(5), 850(2)
$[(\text{abpy-Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^0$	290(47), 360sh(25), 420(35), 480sh(13), 540sh(10), 570sh(9), 1110(2)
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{3+}$	320(25), 370(12), 580(3)
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$	280(36), 350sh(15), 530(8)
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$	290(50), 350sh(22), 400(26), 550sh(7), 1000(2)
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Ru}(\text{bpy})_2]^0$	320(25), 370(12), 580(3)
$[(\text{abpy})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{3+}$	312(33.9), 336sh, 370(15.1), 442sh, 1640(0.3)
$[(\text{abpy})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$	281(44.1), 336sh, 442sh, 492(10.5), 899(0.5)
$[(\text{abpy})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	295(40.5), 391(19.5), 448sh, 611(7.0), 900sh, 1020sh
$[(\text{abpy})\text{Os}(\text{bpy})_2]^0$	295(36), 364(21.2), 514(7.7), 580sh, 1130sh
$[(\text{abpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{3+}$	--
$[(\text{abpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$	282(29.3), 320sh, 374sh, 512(5.7)
$[(\text{abpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$	294(36.5), 386(15.5), 476(7.5), 604(3.2)
$[(\text{abpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^0$	294(35.3), 360(17.3), 514(6.3), 590sh
$[(\text{abcp})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{3+}$	308(38.9), 316(38.5), 383(16.1), 680sh, 1500sh
$[(\text{abcp})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$	290(42), 400sh, 475(9.7), 900sh
$[(\text{abcp})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	292(53), 390(20.9), 480sh, 600sh
$[(\text{abcp})\text{Os}(\text{bpy})_2]^0$	295(43.6), 380(21.1), 530sh, 900sh
$[(\text{abcp})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{3+}$	443(10.1), 734(0.32), 823sh
$[(\text{abcp})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$	307(23.4), 360sh, 501(8.4), 730(0.31), 805(0.38)
$[(\text{abcp})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$	379(28.6), 452sh, 580(4.6), 671(4.1)
$[(\text{abcp})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^0$	357(29.9), 380sh, 505(9.7), 800(2.5)

Tab 10.6.2 Absorptionswellenlänge der Verbindungen der Form $[(\text{abpy})\text{M}(\text{bpy})_2]^{+n}$ ($n = 3, 2, 1, 0$) ($M = \text{Os}, \text{Ru}$) und im Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen: $[(\text{abpy})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2 : \text{Lit}^{[90]}$; $[(\text{abpy})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2 : \text{Lit}^{[47]}$, $[(\text{abcp})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2 : \text{Lit}^{[46c]}$, $[(\text{abcp})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2 : \text{Lit}^{[91]}$, $[(\text{abpy-Me})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2 : \text{Lit}^{[45a]}$. Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6 , OTTL^[64]-Zelle.

10.7 ESR-Spektroskopie

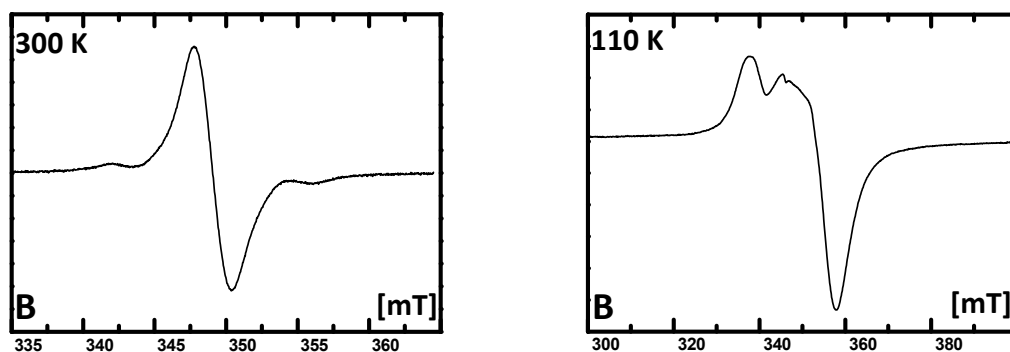


Abb. 10.7.1 X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektroden, des $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$ bei Raumtemperatur (links) und 110 K (rechts).

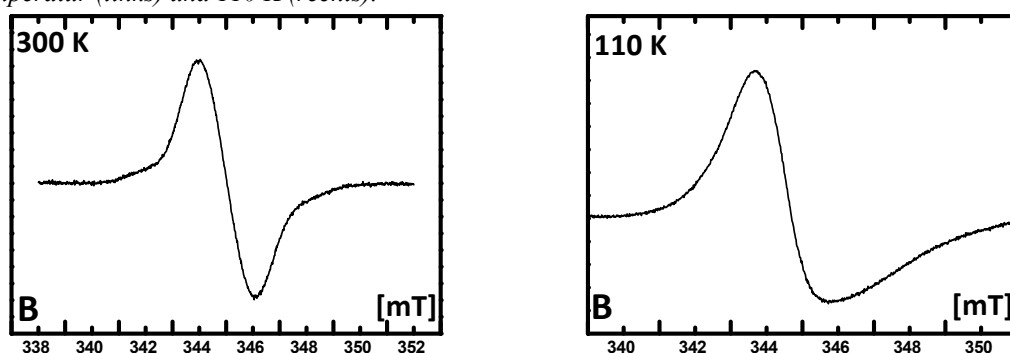


Abb. 10.7.2 X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektroden, des $[(\text{abpy-Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$ bei Raumtemperatur (links) und 110 K (rechts).

	295 K	110 K				
	$g_x^=$	$g_x^=$	$g_y^=$	$g_z^=$	$\Delta g^=$	$g_{av}^=$
$[(\text{abpy-Br})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	1.974	1.916	1.962	2.071	0.155	1.984
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	1.976	1.921	1.952	2.069	0.148	1.981
$[(\text{abpy-Me})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	1.981	1.922	1.959	2.062	0.140	1.981
$[(\text{abpy-Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	1.970	1.912	1.953	2.069	0.157	1.979
$[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	1.983	1.912	1.962	2.050	0.138	1.975
$[(\text{abpy-NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	nb	nb	nb	nb	nb	nb
$[(\text{abpy-Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$	2.002	1.982	2.003	2.018	0.036	1.998
$[(\text{abpy-CF}_3)\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$	1.999	1.979	1.999	2.017	0.038	1.998
$[(\text{abpy})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	1.975	1.913	1.961	2.050	0.137	1.975
$[(\text{abpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$	1.998	1.987	2.000	2.011	0.024	1.999
$[(\text{abcp})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$	nb	1.932	1.932	1.985	0.156	1.985
$[(\text{abcp})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$	nb	1.982	2.000	2.021	0.039	1.982

Tab. 10.7.1 g -Faktoren der in situ erzeugten Monokationen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektrode (nb = nicht bestimmt). $[(\text{abpy})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$: $\text{Li}^{\text{I}^{90}}$; $[(\text{abpy})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$: $\text{Li}^{\text{I}^{47}}$; $[(\text{abcp})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$: $\text{Li}^{\text{I}^{46c}}$; $[(\text{abcp})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$: $\text{Li}^{\text{I}^{91}}$; $[(\text{abpy-Me})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$: $\text{Li}^{\text{I}^{45a}}$. Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1M Bu_4NPF_6), Platinelektrode.

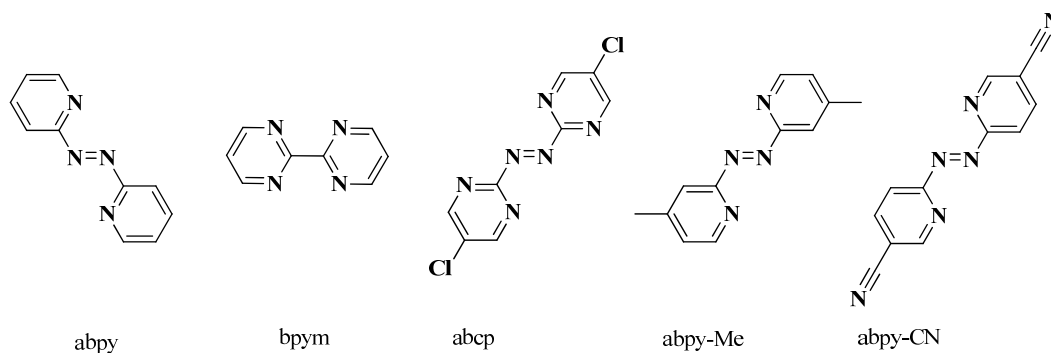
Die X-Band-ESR Spektren unterscheiden sich von den bisher beschriebenen Verbindungen^[45c, 46c, 47, 90, 91] nur unwesentlich. Bei Raumtemperatur wird ein unaufgespaltenes Signal detektiert, bei dem deutlich zwei der vier Satelliten, die durch das Osmium (^{189}Os $I = 3/2$, 16.1 % nat. Häufigkeit) verursacht werden ($A = 4$ mT), sichtbar sind. Die Intensität der Kopplung liegt etwa bei 5% des Hauptsignals^[38]. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich ein rhombisches Signal, das in Dichlormethan nicht gut aufgelöst werden konnte. Im Vergleich zu den Rutheniumverbindungen besitzen die Osmiumkomplexe eine höhere Anisotropie, die aufgrund der höheren Spin-Bahn-Kopplung zustande kommt. Die g -Werte aller Verbindungen sind kleiner als der g -Faktor des freien Elektrons, somit liegt das SOMO näher am LUMO als am HOMO. Die Δg -Werte (g -Anisotropie) sind für die substituierten Verbindungen größer als für die Verbindungen mit unsubstituiertem 2,2'-Azobispyridin, dies ist mit den tiefer liegenden π^* -Orbitalen der Brückenliganden erklärbar. Dieses Verhalten spiegelt sich ebenfalls bei den Redoxpotentialen der jeweiligen Verbindungen wieder. Für die Oxidation konnte bei keiner Verbindung, selbst bei 4 K, ein Signal detektiert werden, was aufgrund der hohen Spin-Bahn-Kopplung des Os(III) zustande kommen kann^[38].

Kapitel 11

Zweikernige Organoosmiumverbindungen mit den Komplexfragmenten [Os(η⁶-Aren)] (Aren = Cymol (cym) und Hexamethylbenzol (hmb)).

11.1 Allgemeines

Ein- und zweikernige metallorganische Übergangsmetallverbindungen mit redoxaktiver Brücke stehen nicht nur im Zusammenhang mit Elektronenspeicherung und Katalyse^[92] (z.B. Glucose-Oxidation), sondern auch als Antitumor-Wirkstoffe^[93], wie Rijt et al. berichten, im Vordergrund wissenschaftlicher Untersuchungen. Komplekationen der Form [Cp^{*}M^{III}Cl(bpy)]⁺ (M = Ir, Rh) werden als homogene Hydridübertragungskatalysatoren^[94] verwendet, wie sie für die Energiegewinnung von enormen Interesse sind (H₂ aus H⁺^[94a, 94b], MeOH aus CO₂^[94e], und in biotechnischen Prozessen^[95] NADH aus NAD⁺). Der kationische Präkatalysatorkomplex [Cp^{*}Rh^{III}Cl(bpy)]⁺ durchläuft, wie Studien^[94] zeigen, eine reversible Zweielektronenreduktion unter Chloridabspaltung nach einem ECE-Mechanismus, die zur neutralen ungesättigten Rh^I-Spezies [Cp^{*}Rh^I(bpy)] führt, an die ein Proton formal unter oxidativer Addition anlagern kann. Im Zuge der Untersuchungen an zweikernigen Verbindungen der Form [[Cp^{*}MCl]₂(μ-L)]ⁿ⁺ (M = Ir, Rh, L = abcp, abpy, n = 0, ±1, ±2) wurden die gemischtvalenten Oxidationsstufenkombinationen Rh^I/Rh^{II} bzw. Ir^I/Ir^{II} festgestellt^[54c, 96], die durch die starke elektronische Kopplung der Elektronentransferzentren über die redoxaktive Brücke möglich werden. Für eine Reihe einkerniger analoger Komplexe sind die α-Diiminliganden sowie die Metallkomplexfragmente variiert worden. So wurden ein- und zweikernige Komplexe der Form [[M(aren)Cl]_x(μ-L)]²⁺ (M = Os, Ru; aren = cym, hmb, L = abpy, bpym, x = 1, 2) ebenfalls berichtet^[50b, 50c, 97]. Die Verbindungen zeigen ein äußerst komplexes elektrochemisches Verhalten mit Beteiligung von ECE- und EEC-Mechanismen. Für zweikernige Rutheniumverbindungen der Form [[Ru(cym)Cl]₂(μ-L)]²⁺ (L = abpy, bpym) wurde die gemischtvalente Konfiguration Ru^I/Ru^{II} nachgewiesen^[49b, 98], für die entsprechenden Osmiumverbindungen^[50b, 50c, 97] konnte dies nicht beobachtet werden.

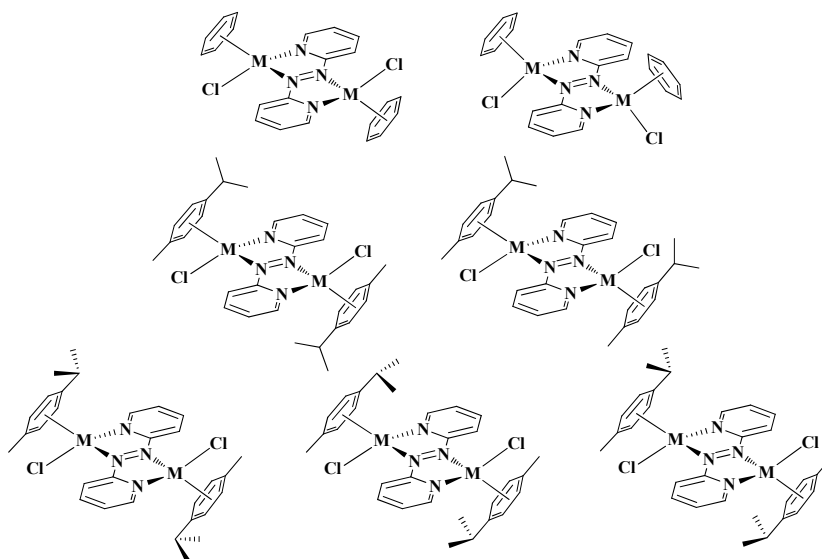


Schema 11.1.1 Redoxaktive Brückenliganden (abpy, bpym = bereits beschrieben; abcp, abpy-Me und abpy-CN in dieser Arbeit verwendet).

Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Arenliganden verschiebt sich das Redoxpotential beim Übergang von Hexamethylbenzol (hmb) zu Cymol (cym) typischerweise

kathodisch^[50b]. Für zweikernige Organometallverbindungen mit monodentaten Coliganden wie Chlorid sind theoretisch zwei Stellungsisomere (Abb. 11.1.2 (oben)) denkbar.

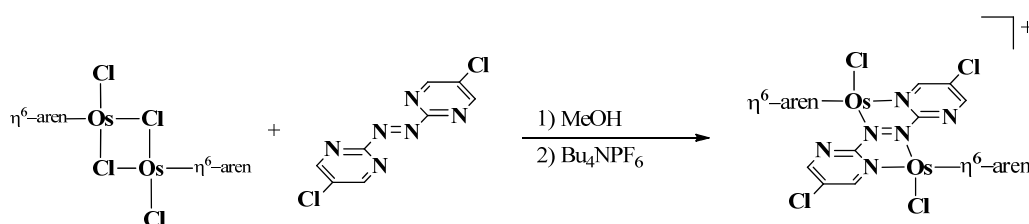
Berichtet^[50b, 50c, 94d] für Cymolmetallfragmente ist nur die *trans*-Stellung des Chlorids bezüglich der Molekülebene. Für Hexamethylbenzolmetallfragmente wird teilweise eine Mischung aus *cis*- und *trans*-Isomere isoliert^[97]. Für Cymolmetallverbindungen sind weitere Stellungsisomere bezüglich der η⁶-Cymolliganden denkbar. So kann die Orientierung der Isopropylgruppen bezüglich der Brücke in entgegengesetzter oder in gleicher Richtung sein (Abbildung 11.1.2, Mitte). Aus sterischen Gründen wird nur die entgegengesetzte Stellung beobachtet. Denkbar mit dem *p*-Cymol-Coliganden sind drei *trans*-Isomere (Abbildung 11.1.2, unten), a) beide Isopropylgruppen zeigen vom Brückenliganden weg (links), b) beide Isopropylgruppen zeigen in die Richtung des Brückenliganden (Mitte), und c) die Isopropylgruppen sind alternierend angeordnet (rechts).



Schema 11.1.2 Mögliche Isomere zweikerniger Organometallarenverbindungen ($M = Ru, Os$).

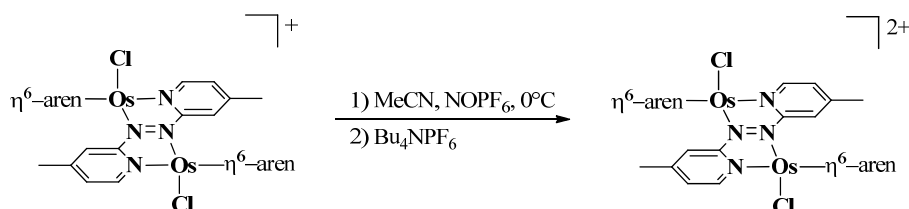
11.2 Darstellung und Charakterisierung

Mit den redoxaktiven Brückenliganden abcp und abpy-Me wurden jeweils die zweikernigen Verbindungen mit den Metallfragmenten [Os(aren)Cl] (aren = Hexamethylbenzol (hmb) sowie Cymol (cym)) dargestellt. Selbst als Feststoffe sind die erhaltenen zweikernigen Produkte empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser. Die Darstellung erfolgte in der Hitze in absolutiertem Methanol unter inerten Bedingungen. Im Anschluss an die Reaktion wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in methanolischer Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung mit Ether überschichtet (Schema 11.2.1). Die Aufarbeitung erfolgte durch mehrmaliges Ausfällen aus Acetonitril/Ether.



Schema 11.2.1 Allgemeine Darstellung der zweikernigen Organoosmiumverbindungen.

Die erhaltenen Verbindungen [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abcp)]PF₆, [[Os(cym)Cl]₂(μ-abcp)]PF₆, [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abpy-Me)]PF₆ und [[Os(cym)Cl]₂(μ-abpy-Me)]PF₆ wurden als radikalische Monokationen erhalten, wie es durch Massenspektrometrie und ESR-Spektroskopie bestätigt werden konnte. Mit dem starken Oxidationsmittel Nitrosoniumhexafluorophosphat (NOPF₆) konnten die mit abpy-Me verbrückten Komplexe in die diamagnetische dikationische Form überführt werden (Schema 11.2.2). Dies gelang bei den abcp verbrückten Verbindungen nicht, da wie die Zyklovoltammetrie des [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abcp)]⁺ zeigt, sich noch eine weitere Oxidation anschließt.



Schema 11.2.2 Oxidation der zweikernigen Verbindungen.

Die Umsetzung von [Os(cym)Cl]₂ mit abpy-CN in Methanol führte zu keiner isolierbaren Verbindung. Erst durch Synthese in Acetonitril konnte der diamagnetische zweikernige Komplex [[Os(cym)(MeCN)]₂(μ-abpy-CN)]²⁺ isoliert werden. Im Gegensatz zu den bisher erhaltenen Verbindungen liegt hier die Brücke in der dianionischen Form (Hydrazido) vor. Dies kann durch Unterschiede im ¹H-NMR belegt werden. So ist die chemische Verschiebung aller Protonen am Cymol in Richtung Hochfeld ([[Os(cym)(CH₃CN)]₂(μ-abpy-CN)]²⁺: δ (ppm) = 6.07, 5.96 (d), 8H, CH_{aromat}; 2.45 (sp), 2H, CH_{isopr.}; 2.37 (s), 6H, CH_{3(tol)}; 1.08 (d), 12 H, CH₃) gegenüber den anderen Verbindungen verschoben ([[Os(cym)Cl]₂(μ-abpy-Me)]²⁺: δ (ppm) = 6.55, 6.42, 6.32, 6.13 (d), 8H, CH_{aromat}; 3.08 (sp), 2H, CH_{isopr.}; 2.73 (s), 6H, CH_{3(tol)}; 1.53 (d), 12 H, CH₃). Dies lässt sich durch die erhöhte Elektronendichte am Brückenliganden erklären, da dem Organometallfragment durch die fehlende Rückbindung in den Iminostickstoff weniger Elektronendichte entzogen wird. Die Methylprotonen des koordinierten Acetonitrils sind bei δ = 2.25 ppm zu beobachten. Es wurde durch die ¹H-NMR-Spektroskopie jeweils nur ein Isomer festgestellt.

11.3 Molekülstruktur

Von [[Os(cym)(CH₃CN)]₂(μ-abpy-CN)](PF₆)₂ und [[Os(cym)(Cl)]₂(μ-abpy-Me)](PF₆) konnten Molekülstrukturen erhalten werden (Abbildung 11.3.1). Beide Verbindungen kristallisierten triklin mit P $\bar{1}$ Symmetrie. Die erhaltenen Refinementwerte sind gut (R_{int} = 0.0544 und 0.0542; GoF = 1.045 und 0.913; Anhang A), jedoch sind die Standardabweichungen der Bindungslängen kaum für eine aussagekräftige Analyse brauchbar. Dies resultiert möglicherweise aus der hohen Restelektronendichte, die um die Osmiumkerne gefunden wird (Δσ_{max.} = 3.606 e Å⁻³ und 2.759 sowie Δσ_{min.} = -2.759 e Å⁻³ und -2.875 e Å⁻³), weswegen die Intensitäten der Reflexe und dadurch die Standardabweichungen der nicht so schweren Atome (hier Kohlenstoff und Stickstoff) sehr ungenau werden können. Jedoch ist die charakteristische Bindungslänge zwischen den Stickstoffatomen (Azo) für [[Os(cym)(CH₃CN)]₂(μ-abpy-CN)](PF₆)₂ mit N2/N'2 = 1.446(16) Å sehr groß, somit kann trotz der hohen Standardabweichung auf eine Einfachbindung

zwischen den Stickstoffatomen geschlossen werden (Tabelle 11.3.1). Weiter können zwei Moleküle Hexafluorophosphat pro Formeleinheit gefunden werden. Dies zeigt, dass die Chloridionen sehr einfach durch Donormoleküle wie Acetonitril verdrängt werden können, was mit einer Reduktion des Brückenliganden verbunden zu sein scheint.

Das $[[\text{Os}(\text{cym})(\text{Cl})]_2(\mu\text{-abpy-Me})](\text{PF}_6)_2$ hingegen zeigt mit $N2/N'2 = 1.353(19)$ Å einen Wert der näher an dem einer Doppelbindung liegt. Mit einem Hexafluorophosphatanion pro Formeleinheit deutet dies auf die monoanionische radikalische Oxidationsstufe des Brückenliganden hin. Die vorgefundene Stellung der Chloridionen ist *trans*-ständig bezüglich der Molekülebene. Die Isopropylgruppen der Cymolliganden zeigen vom Brückenliganden weg.

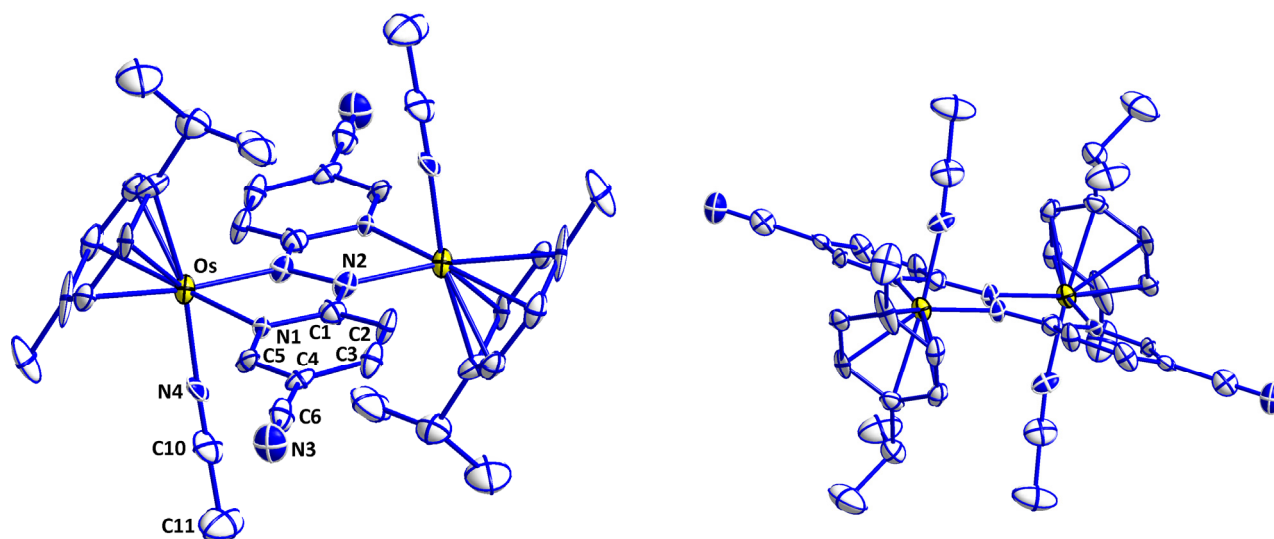


Abbildung 11.3.1 Unterschiedliche Perspektiven der Molekülstruktur des $[[\text{Os}(\text{cym})(\text{CN}_3\text{CN})_2]_2(\mu\text{-abpy-CN})](\text{PF}_6)_2$, Hexafluorophosphat aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt (Gerechnet von D. Bubrin).

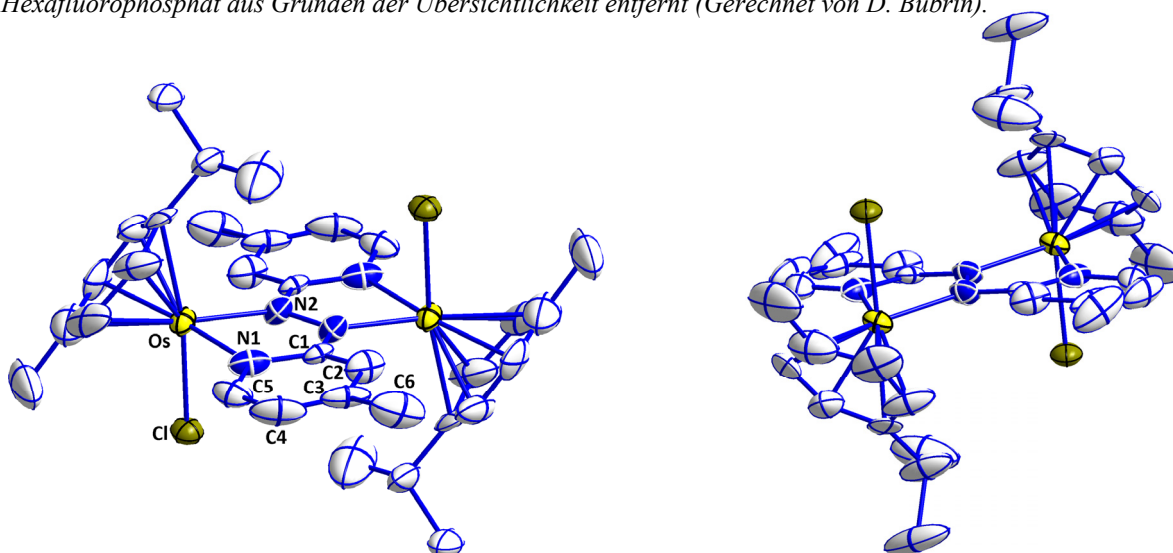


Abbildung 11.3.2 Unterschiedliche Perspektiven der Molekülstruktur des $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})]\text{PF}_6$, Hexafluorophosphat aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt (Gerechnet von I. Hartenbach).

[[Os(cym)MeCN] ₂ (μ-abpy-CN)](PF ₆) ₂	Å	[[Os(cym)Cl] ₂ (μ-abpy-Me)]PF ₆	Å
N2 – N`2	1.444(11)	N2 – N`2	1.351(14)
N2 – C1	1.321(16)	N2 – C1	1.360(14)
C1 – C2	1.419(15)	C1 – C2	1.377(19)
C2 – C3	1.362(18)	C2 – C3	1.381(19)
C3 – C4	1.425(17)	C3 – C4	1.37(2)
C4 – C5	1.393(14)	C4 – C5	1.35(2)
C5 – N1	1.336(15)	C5 – N1	1.345(17)
C1 – N1	1.412(15)	C1 – N1	1.380(13)
C4 – C6	1.440(18)	Os – Cl	2.393(3)
N3 – C6	1.157(19)		
Os – N4	2.059(9)		
N4 – C10	1.133(15)		
C10 – C11	1.485(17)		

Tab. 11.3.1 Ausgewählte Bindungslängen.

11.4 Elektrochemie

Die Zyklovoltammogramme wurden in Acetonitril mit 0.1 M Bu₄NPF₆ als unterstützendem Elektrolyt aufgenommen und gegen das Fc⁺⁰-Paar referenziert. Alle Zyklovoltammogramme zeigen mindestens drei Redoxprozesse bei negativem Potential (Abbildung 11.4.1 – 11.4.3). Das [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abcp)]ⁿ (n = 0, 1, 2) weist zusätzlich bei E_{1/2} = 1.08 V eine zumindest quasireversible Einelektronenoxidation auf. Dies ist bei [[Os(cym)Cl]₂(μ-abcp)]ⁿ (n = 0, 1, 2) nicht zu beobachten. Die kathodische Verschiebung von hmb in Vergleich zu cym ist in allen Verbindungen sichtbar^[50b, 50c].

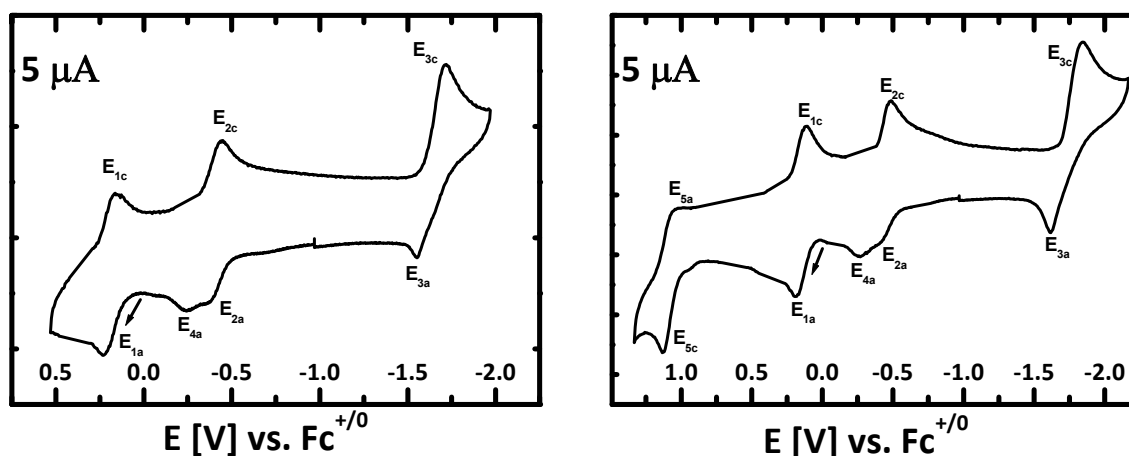


Abb. 11.4.1 Zyklovoltammogramme in CH₃CN (0.1 M Bu₄NPF₆) von [[Os(cym)Cl]₂(μ-abcp)]⁺ (links) und [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abcp)]⁺ (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Der erste Redoxprozess bei E₁ ≈ 0 V ist bei allen Verbindungen als reversibel zu betrachten. Der zweite Prozess (E_{2c}) zeigt eine Elektronenaufnahme, die zugehörige Reoxidation (E_{2a}) wird von einer nachgelagerten Reaktion (E_{4a}) begleitet. Bei sehr negativem Potential E > -1.5 V ist eine weitere Reduktionswelle, die einen Mehrelektronenprozess darstellt.

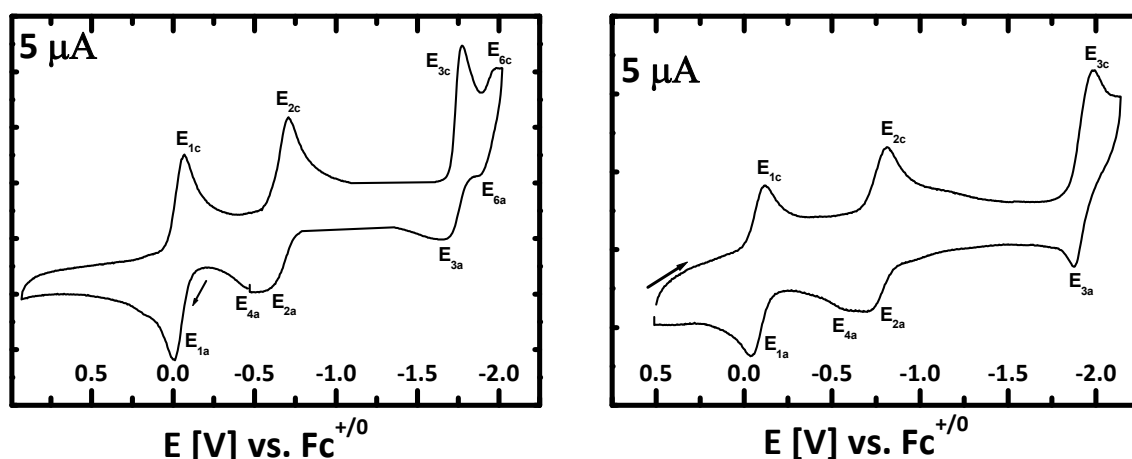


Abb. 11.4.2 Zyklovoltammogramme in CH₃CN (0.1 M Bu₄NPF₆) von [[Os(cym)Cl]₂(μ-abpy-Me)]⁺ (links) und [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abpy-Me)]⁺ (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

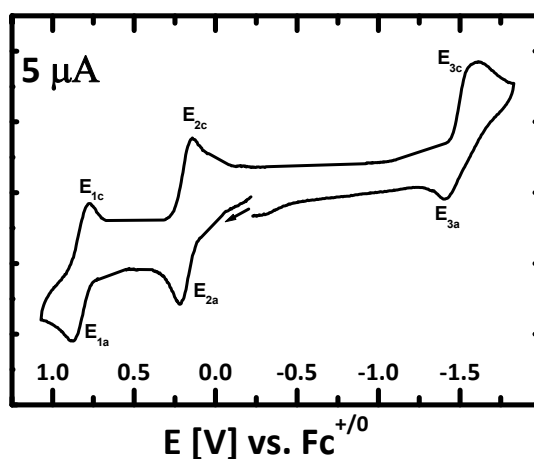


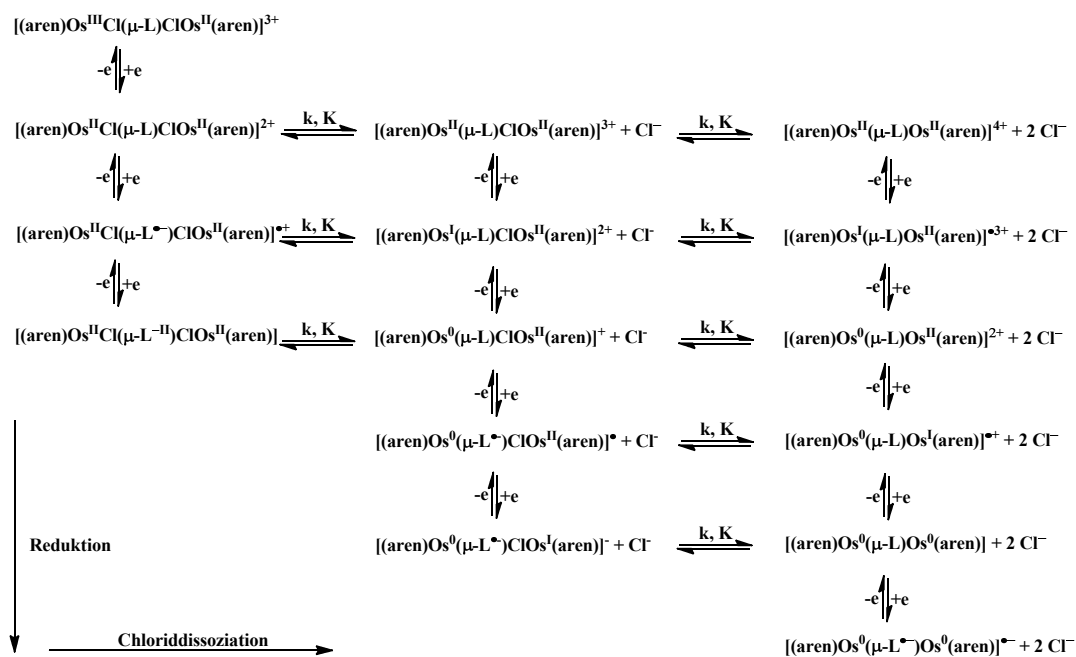
Abb. 11.4.3 Zyklovoltammogramm in CH₃CN (0.1 M Bu₄NPF₆) von [[Os(cym)(CH₃CN)]₂(μ-abpy-CN)]²⁺ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Das [[Os(cym)(CH₃CN)]₂(μ-abpy-CN)]ⁿ (n = 0, 1, 2) hingegen zeigt den nachgelagerten Schritt (Chloridabstraktion) im Anschluss an E_{2a} verständlicherweise nicht. Desweiteren sind die ersten Redoxprozesse bei viel positiverem Potential zu beobachten. So liegt der erste Redoxprozess (E₁) bei E_{1/2} = 0.85 V sowie der zweite (E₂) bei E_{1/2} = 0.18 V (Tabelle 11.4.1). Dies ist durch das Fehlen des Chloridliganden sowie die andere elektronische Situation des Brückenliganden erklärbar. Des Weiteren ist das Redoxpotential des abpy-CN (Kapitel 10) stark anodisch verschoben. Der dritte Redoxprozess (E₃) scheint nicht vollständig reversibel zu sein.

	E _{1c}	E _{2c}	E _{3c}	E _{6c}	E _{6a}	E _{3a}	E _{2a}	E _{4a}	E _{1a}	E _{5c}	E _{5a}
[[Os(hmb)Cl] ₂ (μ-abpy-Me)] ⁺ⁿ	-0.12	-0.80	-1.98	--	--	-1.88	-0.73	-0.56	-0.04	--	--
[[Os(cym)Cl] ₂ (μ-abpy-Me)] ⁺ⁿ	-0.06	-0.43	-1.70	-2.01	-1.90	-1.68	-0.61	-0.47	0.00	--	--
[[Os(hmb)Cl] ₂ (μ-abcp)] ⁺ⁿ	0.11	-0.47	-1.84	--	--	-1.62	-0.43	-0.25	0.18	1.13	1.04
[[Os(cym)Cl] ₂ (μ-abcp)] ⁺ⁿ	0.16	-0.43	-1.70	--	--	-1.50	-0.40	-0.24	0.22	--	--
[[Os(cym)(MeCN)] ₂ (μ-abpy-CN)] ⁺ⁿ	0.78	0.15	-1.60	--	--	-1.40	0.21	--	0.88	--	--

Tab. 11.4.1 Potentiale der einzelnen Redoxprozesse bei 100 mV/s. Aufgenommen in CH₃CN (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinelektrode, gegen Fc⁺⁰.

Im Einklang mit der Literatur^[50b, 50c, 97] können die Zyklovoltammogramme der abcp- und abpy-Me-verbückten Komplexe dahingehend erklärt werden, dass nach dem zweiten Redoxprozess (E_{2c}) ein Chloridligand abgespalten wird. Im Verlauf des dritten Prozesses, der einen Zweielektronenprozess darstellt, wird das zweite Chloridion abgespalten. Im rutheniumanalogen Fall^[49b, 90] kann ein ECE-Mechanismus formuliert werden, da die Prozesse in der UV/Vis/NIR-Spektroskopie getrennt werden konnten. Das Schema 11.4.1 zeigt die möglichen Elektronentransferprozesse und Chloriddissoziationen der Osmiumverbindungen^[97]. Das exakte Vorliegen der Gleichgewichte und Dissoziationsgeschwindigkeiten (K, k) kann nur durch eine Simulation der Zyklovoltammogramme erfolgen, diese konnte aber im Rahmen dieser Dissertation nicht durchgeführt werden.



Schema 11.4.1 Übersicht über die möglichen Chloriddissoziationsgleichgewichte sowie Elektronentransferschritte aus Lit^[97].

11.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie wurde in Acetonitril (0.1 M Bu₄NPF₆) in einer OTTLE^[64]-Zelle durchgeführt. Die UV/Vis/NIR-Spektren der monokationischen Formen zeigen zwei intensive Banden bei $\lambda \approx 750$ nm und $\lambda \approx 1000$ nm die einen MLCT und einen in der Literatur^[50b, 50c, 97] als SOMO/LUMO-Übergang beschriebenen Elektronentransfer darstellen. Der MLCT wird als $d_{\pi} \rightarrow \pi^*$ (Brücke)-Übergang beschrieben. Für die Verbindungen mit abpy-Me als Brücke ist der MLCT deutlich Richtung hoher Energie verschoben ([Os(cym)(Cl)]₂(μ-abpy-Me)]⁺⁺: 660 nm, [[Os(hmb)(Cl)]₂(μ-abpy-Me)]⁺⁺: 720 nm; [[Os(cym)(Cl)]₂(μ-abcp)]⁺⁺: 750 nm, [[Os(hmb)(Cl)]₂(μ-abcp)]⁺⁺: 800 nm) was darauf hindeutet, dass die energetische Lage des π^* -Orbitals unterschiedlich ist (Abbildung 11.5.1). Zum Vergleich ist für [[Os(hmb)Cl]₂(abpy)]⁺⁺ der Übergang bei 705 nm beobachtet worden. Die Arenliganden beeinflussen die energetische Lage des $d_{\pi}(\text{Os})$ dahingehend, dass der Cymolligand die Lage im Vergleich zum

Hexamethylbenzol absenkt, was durch die größere Elektronendichte des hmb (Methylsubstituenten) erklärt werden kann. Der Aren-Coligand beeinflusst ebenfalls den als SOMO/LUMO beschriebenen Übergang maßgeblich, so ist bei den abcp-verbrückten Verbindungen das Maximum mit hmb bei $\lambda = 1120$ nm und mit cym bei $\lambda = 950$ nm. Für die verbrückten Komplexe mit abpy-Me liegt das Maximum mit hmb bei $\lambda = 1030$ nm und mit cym bei $\lambda = 940$ nm. Eventuell sind hier weitere Beiträge wie MLCT und LLCT (Os-Cl \rightarrow π^* (Brücke)) beigemischt^[50b, 50c, 97]. Der Übergang im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\text{max}} \approx 500$ nm steht für die Übergänge der radikalischen Brückenliganden. Für die abcp-Verbindungen ist die Schwingungsfineinstruktur zu beobachten. Die UV/Vis/NIR-Spektren der dikationischen Formen zeigen zwei intensivere Banden bei $\lambda \approx 750$ nm und $\lambda \approx 1000$ nm die einen ¹MLCT/¹LLCT bzw. einen ³MLCT/³LLCT darstellen^[50b, 50c, 97]. Die Extinktionskoeffizienten sind aufgrund der durch Elektronenabgabe entvölkerten π^* -Orbitale größer. Die Übergänge bei $\lambda_{\text{max}} \approx 500$ nm verschwinden.

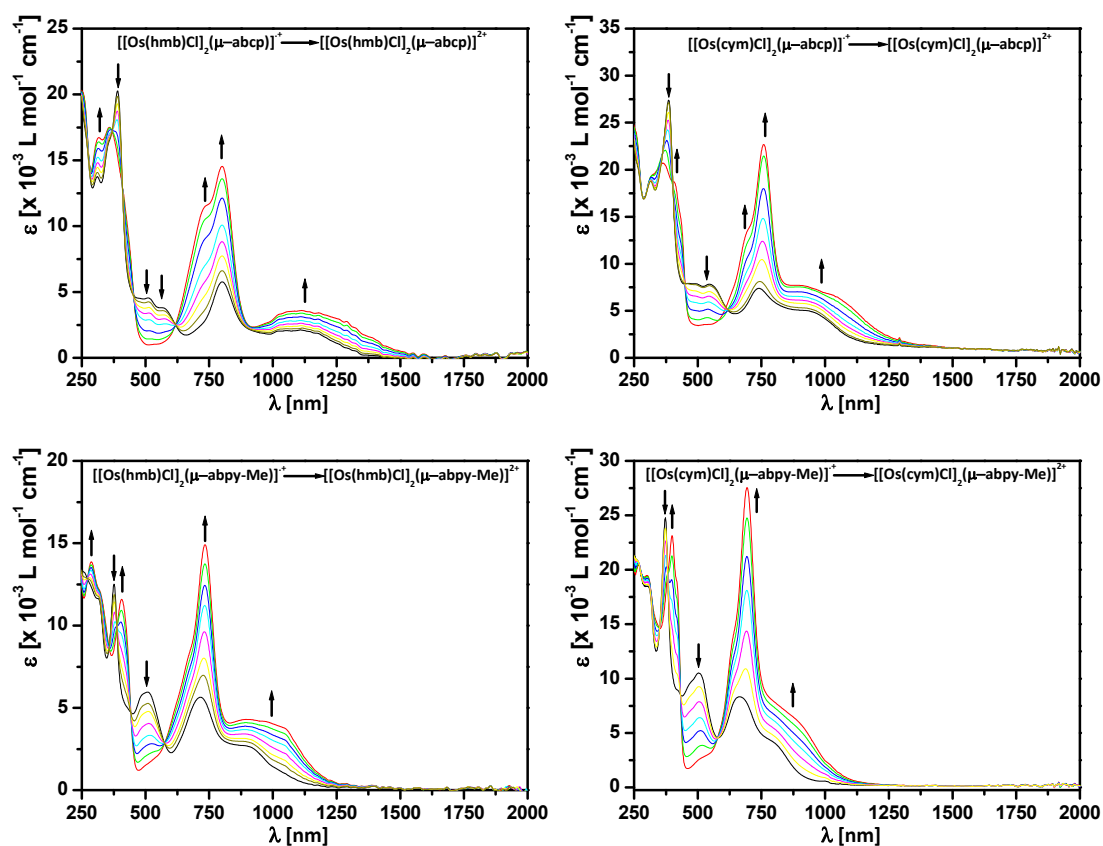


Abb. 11.5.1 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTE^[64]-Zelle, von $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]^{+ \rightarrow 2+}$ (links oben), $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]^{+ \rightarrow 2+}$ (rechts oben), $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})]^{+ \rightarrow 2+}$ (links unten) und $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})]^{+ \rightarrow 2+}$ (rechts unten).

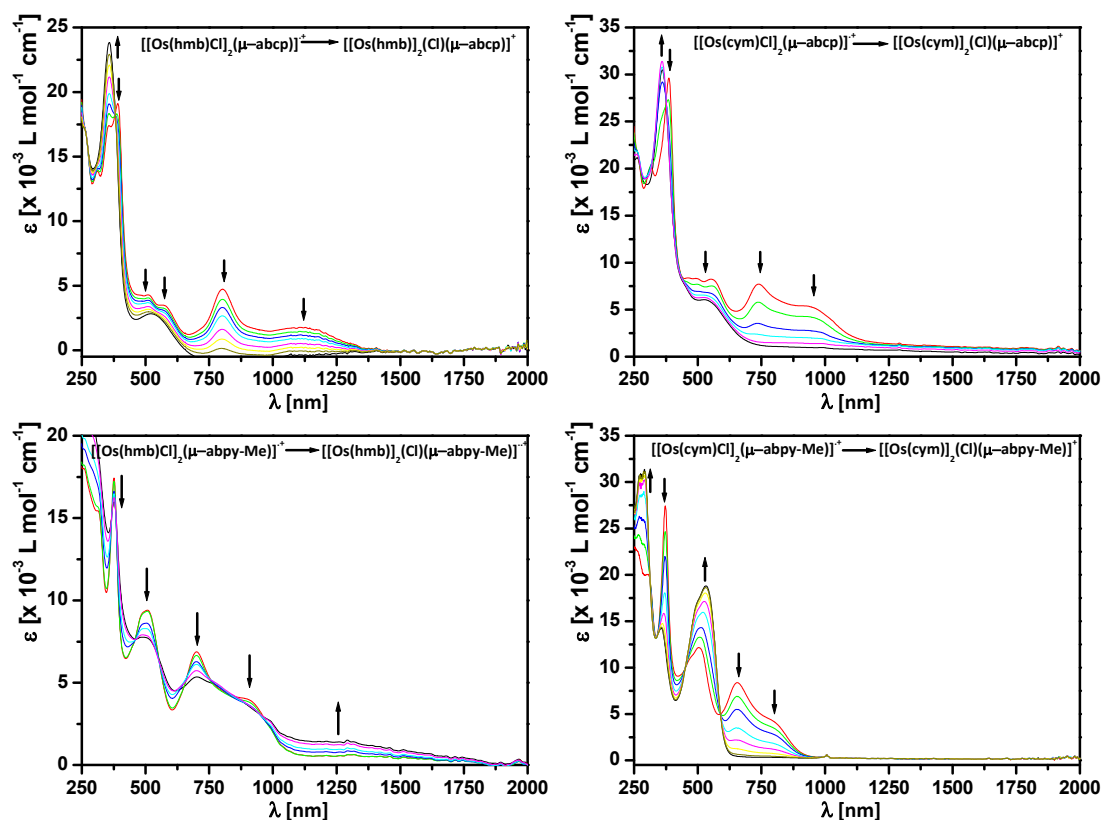


Abb. 11.5.2 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), OTTLE^[64]-Zelle, von $[[\text{Os}(\text{hmb})]_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-abcp})]^{++\rightarrow+}$ (links oben), $[[\text{Os}(\text{cym})]_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-abcp})]^{++\rightarrow+}$ (rechts oben), $[[\text{Os}(\text{hmb})]_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-abpy-Me})]^{++\rightarrow++}$ (links unten) und $[[\text{Os}(\text{cym})]_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-abpy-Me})]^{++\rightarrow++}$ (rechts unten).

Die Reduktion führt bei der beschriebenen Verbindung^[97] $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy})]$ zur gemischtvalenten $\text{Os}^{\text{II}}(\mu\text{-L}^0)\text{Os}^0$ -Form. Dies bedeutet, dass der Brückenligand als Elektronenreservoir^[99] fungiert, formal somit zu L^{2-} reduziert wird, seine zwei Elektronen jedoch an ein Osmium, das unter Chloridabspaltung von Os^{II} zu Os^0 reduziert wird, abgibt. Dieser Elektronentransfer scheint für die abcp-verbrückten Komplexe sowie $[[\text{Os}(\text{cym})]_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-abpy-Me})]^{++\rightarrow++}$ analog zu verlaufen (Abbildung 11.5.2), da die Banden über 600 nm vollständig verschwinden. Die bestehende Bande bei $\lambda > 500 \text{ nm}$ wird als $\text{MLCT}/\pi \rightarrow \pi^*$ (Brücke) beschrieben. Jedoch ist für $[[\text{Os}(\text{hmb})]_2(\text{Cl})(\mu\text{-abpy-Me})]^+$ ein abweichendes Verhalten zu beobachten. Die MLCT und SOMO/LUMO-Übergänge verschwinden nicht, dafür entsteht ein neuer sehr breiter Übergang bei $\lambda_{\text{max}} = 1250 \text{ nm}$ was darauf schließen lässt, dass die Brücke immer noch als Radikal vorliegt (Übergang bei 500 nm bleibt ebenfalls bestehen) und ein Osmium (Os^+) reduziert wird, somit liegt der Komplex in der $\text{Os}^{\text{II}}(\mu\text{-L}^+)\text{Os}^{\text{I}}$ -Form vor. Dies könnte damit zusammenhängen, dass der Brückenligand nicht als Zweielektronenspeicher dient, und das hmb die d^7 Konfiguration eines Osmiums stabilisiert.

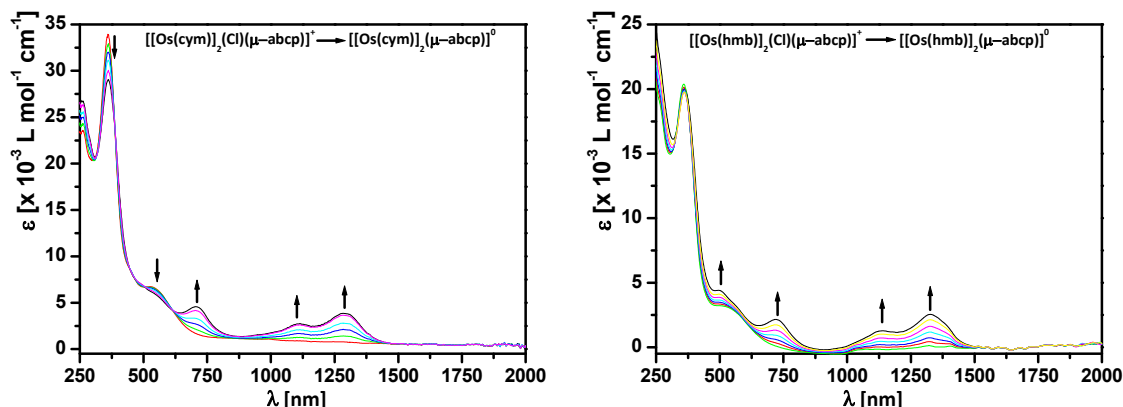


Abb. 11.5.3 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH₃CN (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle, von [[Os(hmb)₂(Cl)₁→₀(μ-abcp)]⁺→⁰ (links), [[Os(cym)₂(Cl)₁→₀(μ-abcp)]⁺→⁰ (rechts).

Für die Verbindungen mit abpy-Me als Brücke konnten keine reversiblen Prozesse in der OTTLE^[64]-Zelle für den Zweielektronenschritt beobachtet werden. Wie bei [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abpy)]²⁺ führt dieser Zweielektronenschritt mit Chloridabspaltung zur Os⁰(μ-L⁰)Os⁰-Form. Die UV/Vis/NIR-Spektren sind ähnlich, der langwellige MLCT ist für [[Os(hmb)₂(μ-abcp)] bei 1215 nm und für [[Os(cym)Cl]₂(μ-abcp)] bei 1175 nm mit Schwingungsfeinstruktur zu beobachten (Abbildung 11.5.3). Die Beobachtung der Schwingungsstruktur zeigt eine starke Mischung zwischen den Metall d_{xz}- und π*-MO des Akzeptorliganden und zwar in einem Maß, dass die Zuordnung von Ladungstransfers (die auf der Zuordnung von feststehenden Oxidationsstufen besteht) wenig bedeutend ist.

Die Oxidation des [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abcp)]²⁺ zur trikationischen Verbindung zeigt eine Verringerung der Intensität der ¹MLCT/¹LLCT- sowie ³MLCT/³LLCT-Banden. Die neu entstandene Absorption bei λ ≈ 600 nm kann als MLCT angesehen werden. Im langwelligeren Bereich wird ein breiter, wenig intensiver Übergang beobachtet, der auf die gemischtvalente Situation Os^{II}(μ-L)Os^{III} zurückgeführt werden kann (Abbildung 11.5.4).

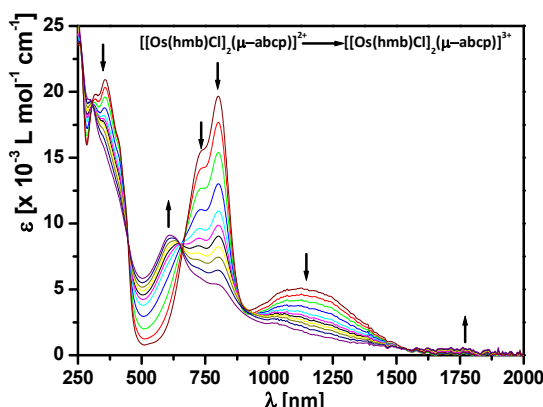


Abb. 11.5.4 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH₃CN (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle, von [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abcp)]²⁺→³⁺.

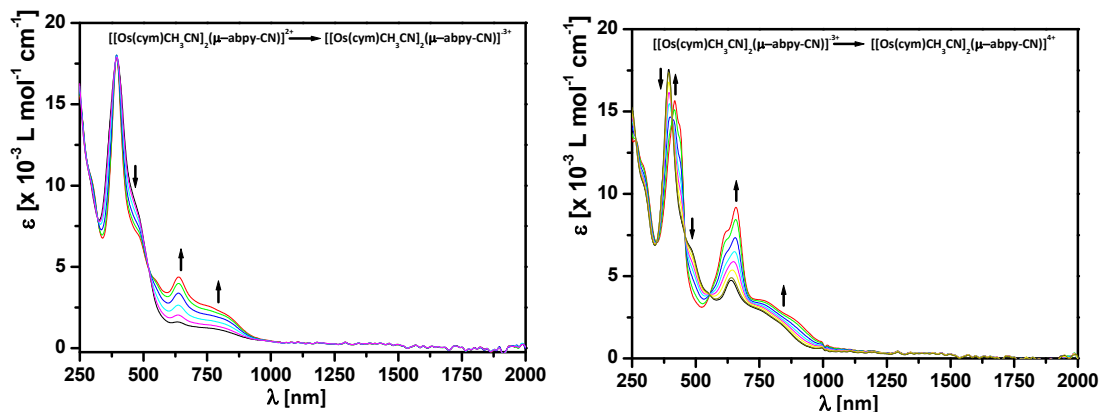
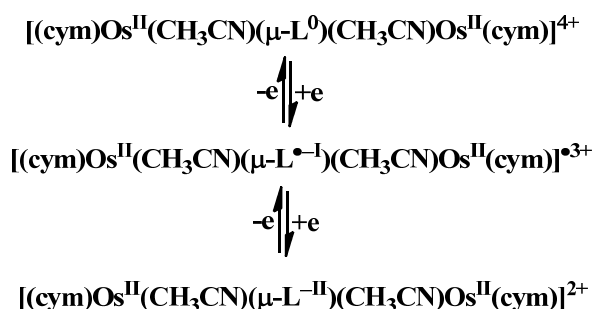


Abb. 11.5.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_3CN ($0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$), OTTE^[64]-Zelle, von $[[\text{Os}(\text{cym})\text{CH}_3\text{CN}]_2(\mu\text{-abpy-CN})]^{2+} \rightarrow^{3+}$ (links), $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-CN})]^{3+} \rightarrow^{4+}$ (rechts).

Das UV/Vis/NIR-Spektrum des $[[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN})]^{2+}$ (Abbildung 11.5.5) zeigt einen intensiven Übergang bei 400 nm mit einer Schulter bei 470 nm und zwei Banden bei 630 nm und 830 nm. Die Banden bei hohen Energien können HOMO-LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$) Übergänge des abpy-CN darstellen. Die Banden bei 630 nm und 830 nm stellen vermutlich Landungstransfers zwischen dem elektronenreichen Liganden (Hydrazidoform) und den Metallen ($\text{Os}^{\text{II}}/\text{d}^6$) dar. Durch die erste Oxidation wird ein ähnliches UV/Vis/NIR-Spektrum erhalten wie es bei den oben besprochenen vier zweikernigen Verbindungen beschrieben wurde. Die Lage der Banden ist im Vergleich zu $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})]^{2+}$ und $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]^{2+}$ in Richtung hoher Energie verschoben. Die zweite Oxidation verläuft identisch zur ersten Oxidation der anderen Verbindungen, bemerkenswert ist die geringe Intensität der Bande um 630 nm resultierend aus den fehlenden Anteilen der Os-Cl \rightarrow abpy-CN (LLCT)-Übergänge. Die Reduktion verläuft hier leider irreversibel. Die elektronische Situation der Startverbindung ist in diesem Fall nicht äquivalent zu der der einfach reduzierten Form der anderen Verbindungen und ist in Schema 11.5.1 zusammengefasst.

11. Kapitel	$[\text{Os}^{\text{II}}(\text{aren})\text{Cl}]_2(\mu\text{-L})^{\text{n}+}$ (aren = Cymol, Hexamethylbenzol)
n	λ_{max} [nm] (x 10^{-3} ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
$[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})^{2+}$	290(14), 330sh(12), 410(12), 525sh(2), 660sh(7), 730(15), 980sh(4)
$[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})^{1+}$	270(13), 325(12), 380(12), 480sh(6), 510(6), 720(6), 915sh(3), 1030sh(2)
$[\text{Os}(\text{hmb})]_2(\text{Cl})(\mu\text{-abpy-Me})^{3+}$	375(16), 500(7), 705(5), 980sh(2), 1250(1.5)
$[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})^{3+}$	300(20), 610(9), 810(5), 1050sh(2), 1760(1)
$[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})^{2+}$	320(17), 360(17.5), 730sh(11), 800(15), 1120(3)
$[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})^{1+}$	310(13), 360sh(17), 390(20), 515(4), 570(3), 800(6), 1130(2)
$[\text{Os}(\text{hmb})]_2(\text{Cl})(\mu\text{-abcp})^+$	350(23), 530(3)
$[\text{Os}(\text{hmb})]_2(\mu\text{-abcp})^0$	360(20), 510sh(4), 730(2), 1125(2), 1330(3)
$[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})^{2+}$	260(20), 310(18), 400(23), 420sh(18), 510sh(2.5), 640sh(13), 690(27), 820sh(7), 900sh(7)
$[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})^{1+}$	260(20), 310(25), 370(25), 470sh(10), 500(10), 660(7), 805(4), 940sh(1)
$[\text{Os}(\text{cym})]_2(\text{Cl})(\mu\text{-abpy-Me})^+$	280(30), 360(14), 440sh(17), 530(18)
$[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})^{2+}$	320(18), 360(21), 410(18), 640(13), 760(22), 930sh(7), 1050sh(7)
$[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})^{1+}$	315(19), 380(27), 490sh(7), 550(7), 750(7.5), 950(5)
$[\text{Os}(\text{cym})]_2(\text{Cl})(\mu\text{-abcp})^+$	360(32), 550sh(6)
$[\text{Os}(\text{cym})]_2(\mu\text{-abcp})^0$	365(29), 550sh(5), 705(5), 1100(2), 1280(3)
$[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN})^{2+}$	400(17), 470sh(7), 630(5), 830(2.5)
$[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN})^{1+}$	410(16), 440(14), 610(7), 660(9), 770(3), 880(2)
$[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN})^+$	390(17), 470(9), 630(2), 810sh(2)

Tab. 12.5.1 Absorptionswellenlängen der Verbindungen der Form $[\text{Os}(\text{aren})]_2(\text{X})_m(\mu\text{-L})^{\text{n}}$ ($n = 0, 1, 2$; $m = 0, 1, 2$) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{CN}$). Aufgenommen in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle.



Schema 11.5.1 Übersicht über die Elektronentransferschritte des $[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN})^{2+}$.

11.6 X-Band-ESR-Spektroskopie

Von den Monokationen konnten bei Raumtemperatur in Acetonitril bei X-Band Signale mit einem Spin erhalten werden, der auf dem Liganden zentriert ist. Der g-Faktor ist deutlich geringer als der des freien Elektrons (Abbildung 11.6.1 – 11.6.5, links). Dies indiziert, dass das SOMO näher am LUMO als am HOMO liegen muss. Teilweise gut sichtbar sind zwei der vier Osmiumsateiliten ($I(^{189}\text{Os} (16.1 \%) = 3/2)$), die mehr als 11 % der Gesamtintensität ausmachen, was im Einklang mit zwei Osmiumkernen steht^[50b, 50c, 97]. Die Arenfragmente beeinflussen die Lage des g-Wertes dahingehend, dass die Komplexe mit Hexamethylbenzol einen kleineren Wert aufweisen und somit die Beteiligung der Osmiumorbitale am SOMO höher ist. Tieftemperaturspektren (Abbildung 11.6.1 – 11.6.5, rechts) mit sehr geringer Konzentration der Verbindungen zeigen in glasartig gefrorener Acetonitrillösung anisotrope rhombische Signale mit typischer g-Aufspaltung für zwei symmetrische Osmiumkerne an azoverbrücken

Verbindungen^[50b, 50c, 97]. Ohne W-Band-ESR-Spektroskopie können die einzelnen g-Werte nicht exakt bestimmt, und somit ebenfalls die Kopplungskonstanten der Osmiumkerne nicht genau ausgelesen werden. Jedoch zeigen sich Kopplungen zum Osmium mit 25 bis 30 Gauß die den Werten von zweikernigen Verbindungen entsprechen. Einkernige Verbindungen zeigen eine Kopplung von ca. 40 Gauß. In Analogie zum Literaturbekannten $[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy})^{\text{III}}$ wurden die g-Werte abgelesen und in Tabelle 11.6.1 zusammengefasst. Die Verbindungen mit abcp als Brücke weisen eine größere Anisotropie auf. Das zeigt direkt die höhere Beteiligung des Osmiums am SOMO, was in dem tiefer liegendem π^* -Orbital des abcp begründet liegt. Das in Acetonitril *in situ* erzeugte $[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN})^{\text{III}}$ zeigt im X-Band-ESR ähnliche, wenn auch schlechter aufgelöste, Spektren. Die Orbitalenergien des freien abpy-CN sind mit denen des abcp zu vergleichen. Die g-Faktoren sind in Tabelle 11.6.1 zusammengefasst.

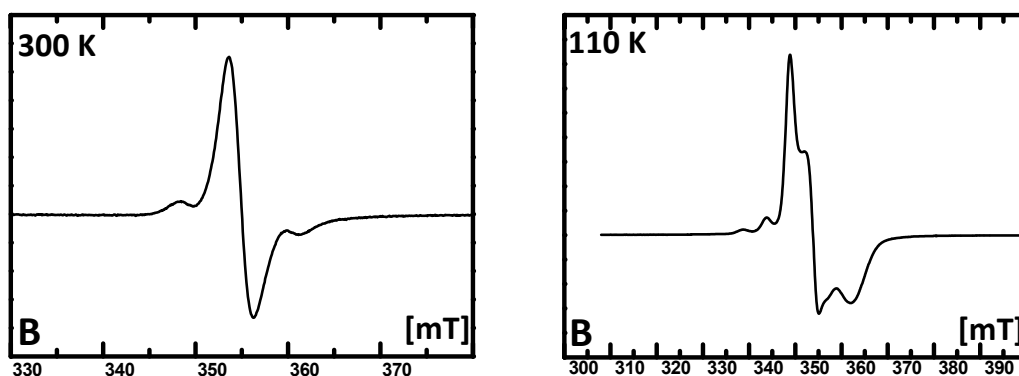


Abb. 11.6.1 X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), Platinelektroden, von $[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})^{\text{III}}$ bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts) (Gemessen von A. Paretzki).

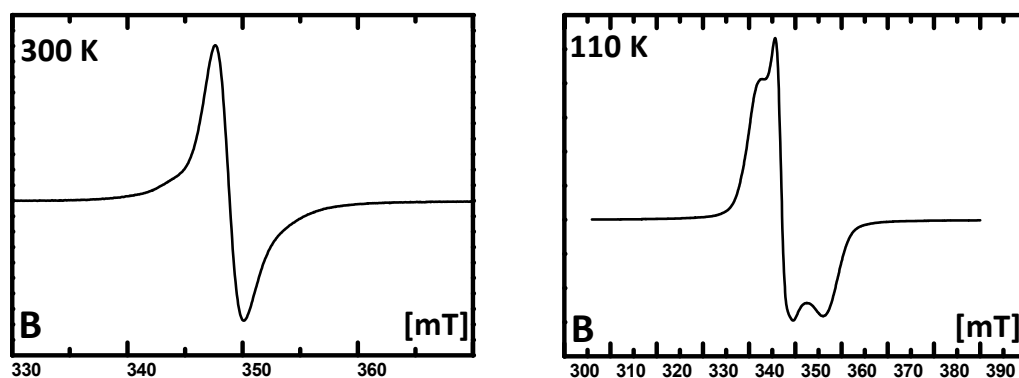


Abb. 11.6.2 X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), Platinelektroden, von $[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})^{\text{III}}$ bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts) (Gemessen von A. Paretzki).

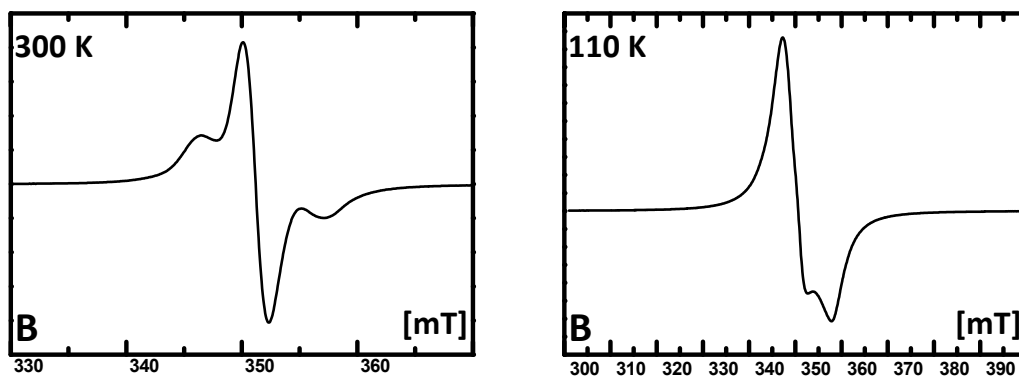


Abb. 11.6.3 X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), Platinelektroden, von $[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})^{\text{III}}$ bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts) (Gemessen von A. Paretzki).

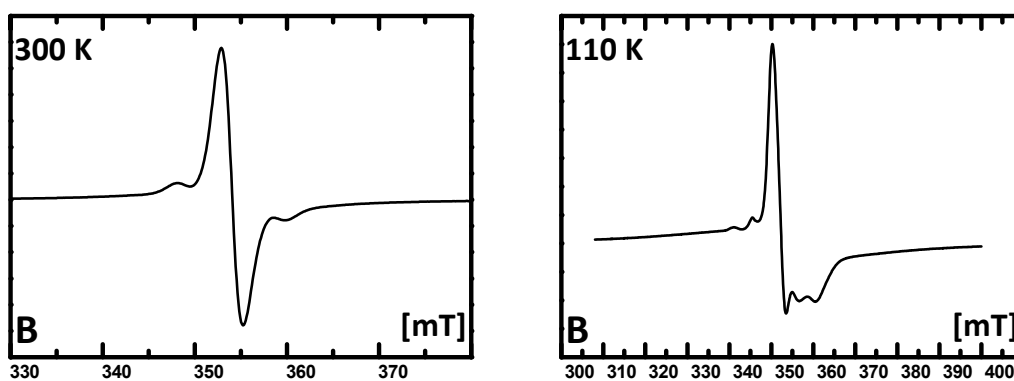


Abb. 11.6.4 X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), Platinelektroden, von $[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})^{\text{III}}$ bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts) (Gemessen von A. Paretzki).

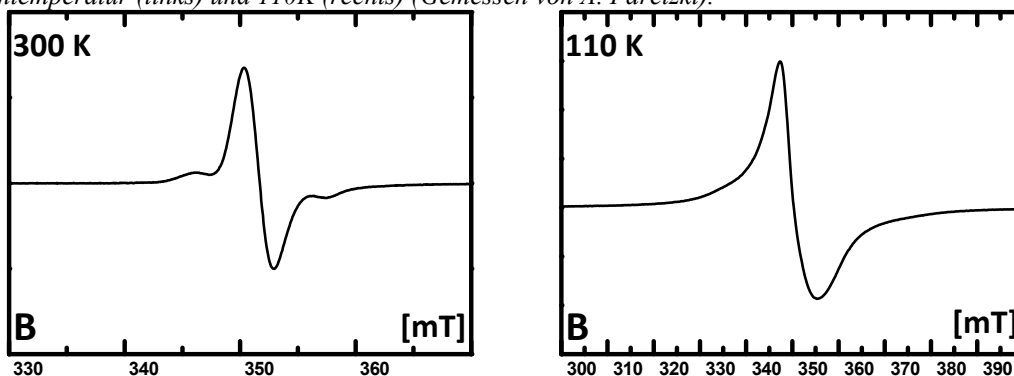


Abb. 11.6.5 X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), Platinelektroden, von $[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN})^{\text{III}}$ bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts) (Gemessen von A. Paretzki).

	295 K	110 K				
	$g^{\text{=}}$	$g_x^{\text{=}}$	$g_y^{\text{=}}$	$g_z^{\text{=}}$	$\Delta g^{\text{=}}$	$g_{\text{iso}}^{\text{=}}$
$[\text{Os}(\text{hex})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})^{\text{III}}$	1.947	1.912	1.950	1.985	0.073	1.950
$[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})^{\text{III}}$	1.982	1.940	1.992	2.027	0.087	1.986
$[\text{Os}(\text{hex})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})^{\text{III}}$	1.952	1.920	1.959	1.977	0.057	1.952
$[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})^{\text{III}}$	1.969	1.933	1.980	1.980	0.047	1.964
$[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN})^{\text{III}}$	1.972	1.909	1.975	1.975	0.066	1.950

Tab. 11.6.1 g-Werte, Aufgenommen in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{PF}_6$), Platinelektroden.

Kapitel 12

Dinukleare Osmiumverbindungen der Form [[(bpy)₂Os]₂μ-L]²⁺ (L = boppz, boptz)

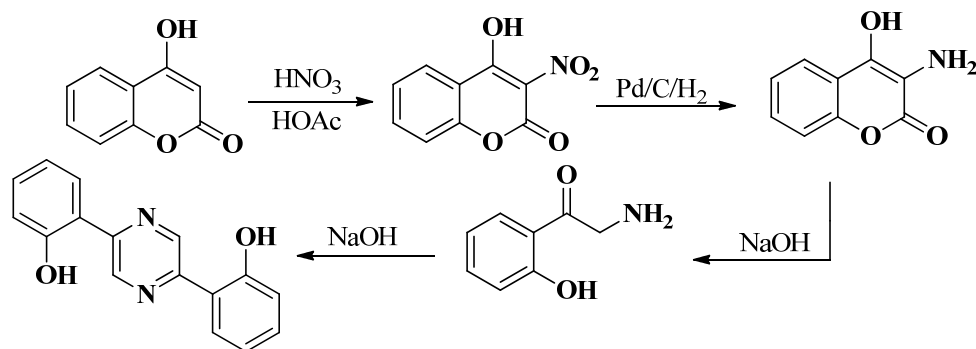
12.1 Allgemeines

Die in deprotonierter Form als Brückenliganden^[55a-c] fungierenden Verbindungen H₂boppz (3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5-dihydropyrazin) und H₂boptz (3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4,5-tetrazin) besitzen sowohl stark σ-donierende Phenolat-Gruppen, als auch eine π-akzeptive Pyrazin- (boppz) bzw. Tetrazin-Einheit (boptz). Das Phenolat des Liganden erhöht die Elektronendichte an einem koordinierten Metallion und erzeugt so Metallkomplexe, ähnlich den Metall-Chinon-Verbindungen, mit reicher Redoxchemie und Elektronenspektren mit Übergängen, die oft in die NIR-Region^[55a] reichen. So ist beispielsweise eine koordinationsunterstützte Oxidation zum biochemisch relevanten Phenoxy-Radikal^[31] möglich, welches durch die Metall-Bindung stabilisiert wird. Untersuchungen von Phenolaten bezüglich der Fähigkeit eine elektronische Kommunikation weiterzuleiten sind von großem Interesse, da Phenol eine Schlüsselrolle in den katalytischen Mechanismen vieler Metalloenzyme aufweist. Die stickstoffhaltigen Heterozyklen sollten eine Metall-Metall-Wechselwirkung erlauben, wie es bei dem pyrazinhaltigen Creutz-Taube-Ion^[16a-b, 100] [(NH₃)₅Ru(μ-Pyrazin)Ru(NH₃)₅]⁵⁺ bekannt ist, und somit die Bildung gemischtvalenter zweikerniger Komplexe begünstigen. Diese Fähigkeit wird durch das N-Heterozyklus-zentrierte, tiefliegende π*-Orbital verursacht, welches starke π-Akzeptor-Eigenschaften besitzt. Ruthenium-Komplexe mit den Brückenliganden boppz und boptz wurden mit unterschiedlichen Co-Liganden^[55b] dargestellt und auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht. Der Einfluss der terminalen Liganden auf die Zentrierung der Redoxprozesse erwies sich als signifikant. Bei der Verwendung des nahezu reinen σ-Donors Acetylacetonat (acac⁻) wurden Verbindungen^[55b] erhalten, die unter atmosphärischen Bedingungen in der Form Ru(III)-μ-L-Ru(III) vorliegen. Die Oxidation der Ruthenium-Zentren erfolgt hier durch Luftsauerstoff (L = boppz: E_{1/2}(Ru(II)/Ru(III)) = -0.58 V). Die in Lösung untersuchbaren Redoxprozesse werden alle metallzentrierten Elektronentransfers zugeschrieben, allerdings sind die für gemischtvalente Spezies typischen IVCT-Banden in der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie kaum zu beobachten. Tetrazinverbrückte gemischtvalente Komplexe weisen trotz oftmals großer K_c-Werte niedrige Intensitäten^[55c] auf, in den besprochenen Komplexen sind aber auch die K_c-Werte nicht ausgesprochen groß, was die Intensität möglicher IVCT-Übergänge weiter senkt. Die Verwendung des starken π-Akzeptors Phenylazopyrazin (pap)^[55c] als Co-Ligand führte zu Verbindungen der Form Ru(II)-μ-L-Ru(II) mit hauptsächlich Brücken- und Co-Liganden-zentrierten Elektronentransferprozessen. Die Komplexe mit dem schwachen π-Akzeptor 2,2'-Bipyridin als terminalem Liganden liegen ebenfalls Ru(II)-μ-L-Ru(II) vor, vereinen aber liganden- und metallzentrierte Redoxaktivität und sind in der Lage Ruthenium in den Oxidationsstufen +II und +III zu stabilisieren. In diesem Kapitel werden zu den literaturbekannten Ruthenium-Bipyridinkomplexen analoge Osmiumverbindungen dargestellt und auf ihre Elektronentransfereigenschaften untersucht. Wichtig ist hierbei die größerer Spin-Bahn-Kopplung bei Osmium und dessen bessere Toleranz höherer

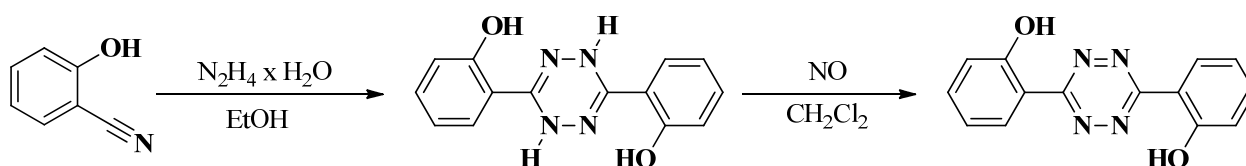
Oxidationsstufen (v.a. +IV) im Vergleich zum Ruthenium sowie der Unterschied zwischen den Brückenliganden (Pyrazin vs. Tetrazin).

12.2 Synthese und Charakterisierung

Die Liganden H₂boppz und H₂boptz wurden nach literaturbekannten Methoden^[52, 55a] dargestellt. Die Synthesewege sind den Schemata 12.2.1 und 12.2.2 zu entnehmen.



Schema 12.2.1 Syntheschema des Liganden H₂boppz.



Schema 12.2.2 Syntheschema des Liganden H₂boptz.

Die Darstellung der dinuklearen Verbindungen erfolgte durch Reaktion von Os(bpy)₂Cl₂ mit einem halben Äquivalent des jeweiligen protonierten Brückenliganden und Natriumhydroxid als Base in einer 5 : 1 Mischung von entgastem Wasser und Ethanol. Nach mehreren Stunden unter Rückfluss wurde das Produkt durch Zugabe von KPF₆ und zusätzlichem Wasser bei -7°C gefällt und durch Filtration und Umkristallisation isoliert. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte durch ¹H-NMR-Spektroskopie, C-, H-, N-Elementaranalyse und Massenspektrometrie. Mithilfe von ¹H,¹H-COSY-Spektren und der Literatur zu den analogen Rutheniumverbindungen^[53, 54] konnten die Signale des Brückenliganden zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungsmuster sind Tabelle 12.2.1 zu entnehmen.

	H ^{3/3'}	H ^{4/4'}	H ^{5/5'}	H ^{6/6'}	H ^{2''/5''}
H ₂ boppz ^[55a]	6.85 (d)	6.76 (m)	7.17 (t)	7.95 (d)	9.47 (s)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boppz)](PF ₆) ₂	6.03 (d)	6.85 (dd)	6.20 (dd)	6.28 (d)	6.67 (s)
H ₂ boptz ^[52]	7.16 (d)	7.55 (dd)	7.13 (dd)	8.66(d)	
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boptz)](PF ₆) ₂	6.08 (d)	7.03 (dd), 6.95 (dd)	6.18 – 6.10 (m)	6.55 (d), 6.42 (d)	

Tab. 2.2.1 Zuordnung der Protonensignale in den ¹H-NMR-Spektren (CD₃CN) der Komplexe [[Os(bpy)₂]₂(μ-boppz)](PF₆)₂ und [[Os(bpy)₂]₂(μ-boptz)](PF₆)₂ sowie der freien Brückenliganden.

Wie im analogen Ruthenium-Komplex^[55a] zeigt das Signal der Pyrazin-Protonen in [[Os(bpy)₂]₂(μ-boppz)](PF₆)₂ eine drastische Hochfeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden (Δδ = 2,80 ppm).

Die Phenolat-Protonen verschieben sich um maximal 1,67 ppm (im Fall von $\text{H}^{6/6'}$) Richtung Hochfeld, was den stärkeren Einfluss der Koordination auf den Pyrazin-Ring als auf die Phenolat-Einheiten zeigt. Ebenso scheint die Koordination von Osmium statt Ruthenium zu größeren Verschiebungen zu führen, was möglicherweise auf eine ausgeprägtere Rückbindungsfähigkeit in antibindende Pyrazin-Orbitale im Fall von Osmium zurückzuführen ist. Das Spektrum von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})](\text{PF}_6)_2$ weist auf das Vorhandensein von Isomeren (*meso* und *rac*) hin, wie sie auch bei der analogen Rutheniumverbindung zu finden sind. Die stärkste Hochfeldverschiebung bei den Phenolat-Protonen liegt auch hier in der 6/6'-Position mit $\Delta\delta = 2.11$ ppm bzw. 2.24 ppm im Vergleich zum freien Liganden H_2boptz vor. Diese starke Verschiebung ist möglicherweise auf C-H- π -Wechselwirkungen mit einem benachbarten Pyridinring eines Bipyridins zurückzuführen, was aber nur mithilfe einer ausreichend guten Molekülstruktur bestätigt werden könnte.

12.3 Elektrochemie

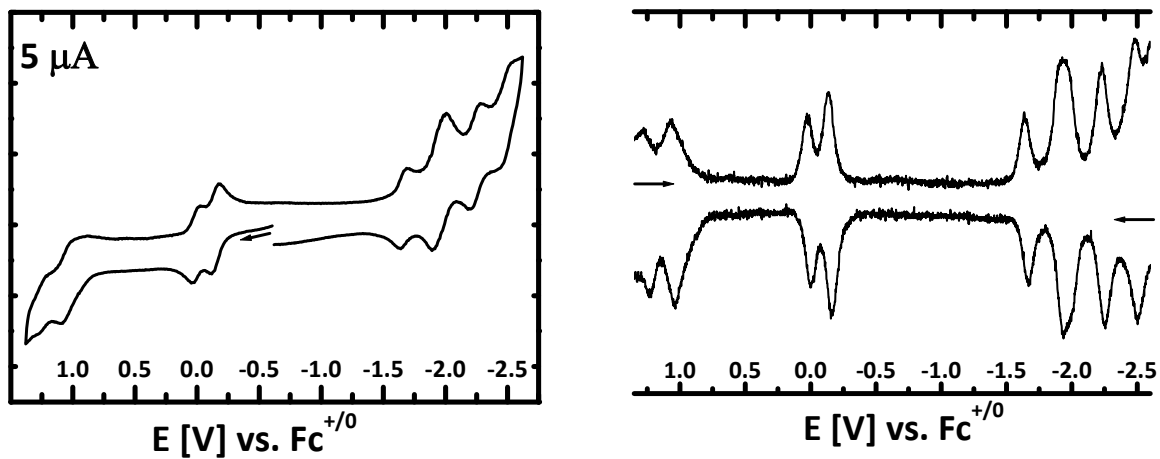


Abb. 12.3.1 Zyklovoltammogramm in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), Platinarbeits Elektrode, (links) und differenziell gepulstes Voltammogramm (rechts) von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})](\text{PF}_6)_2$.

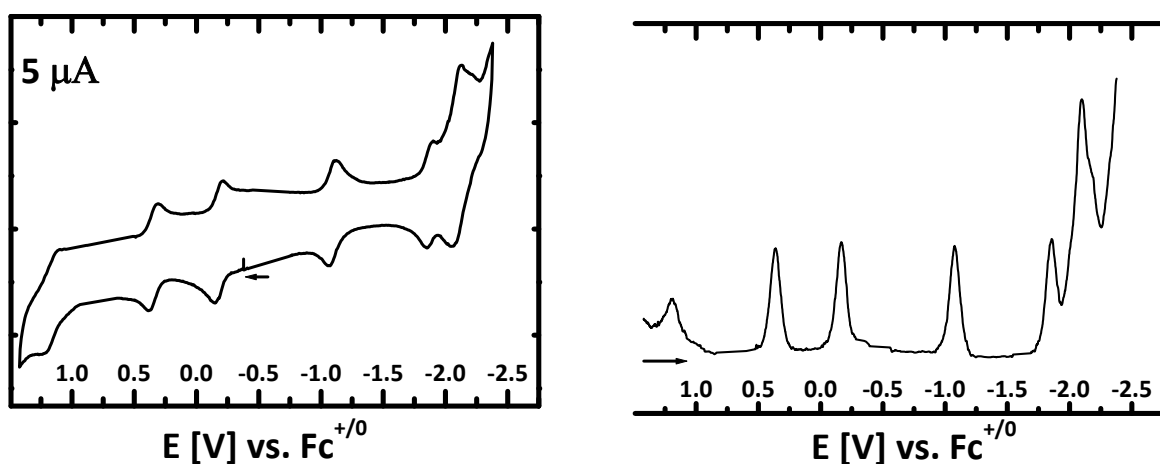


Abb. 12.3.2 Zyklovoltammogramm in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), Platinarbeits Elektrode, (links) und differenziell gepulstes Voltammogramm (rechts) von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})](\text{PF}_6)_2$.

Die Zyklovoltammogramme und differenziell gepulsten Voltammogramme wurden bei Raumtemperatur in Acetonitril mit Bu_4NPF_6 als unterstützendem Elektrolyten aufgenommen, abgebildet sind Messungen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s . Die Elektrochemie des Komplexes $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{2+}$

ist in Abbildung 12.4.1 zu sehen. Die ersten zwei Oxidationen liegen dicht beieinander, bei $E_{1/2} = -0.15$ V und 0.02 V und werden den Oxidationen der Osmiumzentren zugeschrieben, was durch die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie unterstützt wird. Dasselbe gilt für die ersten beiden Einelektronen-Oxidationen von $[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2+}$ (Abbildung 13.4.2), die aber mit $\Delta E_{1/2} = 0.54$ V einen wesentlich größeren Abstand aufweisen. Dies zeigt eine höhere Stabilität der gemischtvalenten Os(II)/Os(III)-Form im Tetrazinverbrückten Fall. Die Komproportionierungskonstanten^[16d] ($K_c = 10^{nF\Delta E/RT} = 10^{\Delta E/59 \text{ mV}}$) liegen bei $K_c = 10^{2.88}$ (≈ 758) für den boppz-Komplex und bei $K_c = 10^{9.15}$ ($\approx 1.4 \times 10^9$) für den boptz-Komplex, wodurch Ersterer eher in Klasse II und letzterer in Klasse III nach Robin und Day^[101] einzuordnen ist. Beide Konstanten sind deutlich größer als in den analogen Rutheniumverbindungen (mit boppz^[55a] $K_c \approx 335$; mit boptz^[55c] $K_c \approx 1.3 \times 10^6$) und zeigen somit eine größere Stabilität der gemischtvalenten Os(II)/Os(III)-Form verglichen mit der Ru(II)/Ru(III)-Form. Die beiden nachfolgenden Einelektronen-Oxidationen sind wahrscheinlich an den Phenolat-Sauerstoffatomen zentriert. Diese Elektronenabgaben zu den Phenoxyradikalen finden trotz symmetrischer Koordination, wie schon bei den Ruthenium-Analogen, getrennt statt. Dies ist auf eine Kommunikation der Phenolat-Einheiten, welche durch den jeweiligen N-Heterozyklus vermittelt wird, zu erklären. Die erste Einelektronen-Reduktion ist vermutlich (wie bei den Ruthenium-Komplexen) in beiden Fällen am N-Heterozyklus lokalisiert. Das Potential dieses Prozesses ist im Pyrazin Fall um 0.55 V negativer als im Tetrazin-Fall ($E_{1/2} = -1.10$ V), was ein deutlich höher liegendes LUMO des boppz-Komplexes verglichen mit dem boptz-Komplex anzeigt. Die übrigen Reduktionsprozesse finden an den Bipyridin-Co-Liganden statt. Die Halbstufenpotentiale sämtlicher Redoxprozesse sowie die zugehörigen Peak-Potentialabstände sind Tabelle 12.4.1 zu entnehmen.

		$E_{1/2}$ [V]	ΔE [mV]
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{2+} \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{3+}$		- 0.15	60
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{3+} \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{4+}$		0.02	60
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{4+} \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{5+}$		1.04	80
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{5+} \longrightarrow [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{6+}$		$E_{pc} = 1.28$	--
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{2+} \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^+$		- 1.65	70
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^+ \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^-$		- 1.95	110
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^- \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{2-}$		- 2.24	80
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{2-} \longrightarrow [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{3-}$		$E_{pa} = - 2.51$	--
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2+} \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{3+}$		- 0.19	60
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{3+} \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{4+}$		0.35	70
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{4+} \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{5+}$		1.15	90
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{5+} \longrightarrow [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{6+}$		$E_{pc} = 1.40$	--
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2+} \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^+$		- 1.10	60
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^+ \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^-$		- 1.87	60
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^- \rightleftharpoons [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2-}$		- 2.08	100
$[[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2-} \longrightarrow [[Os(bpy)_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{3-}$		$E_{pa} = - 2.35$	--

Tab. 12.3.1 Halbstufenpotentiale und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Komplexe. Aufgenommen in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen $Fc^{+/0}$.

12.4 ESR-Spektroskopie

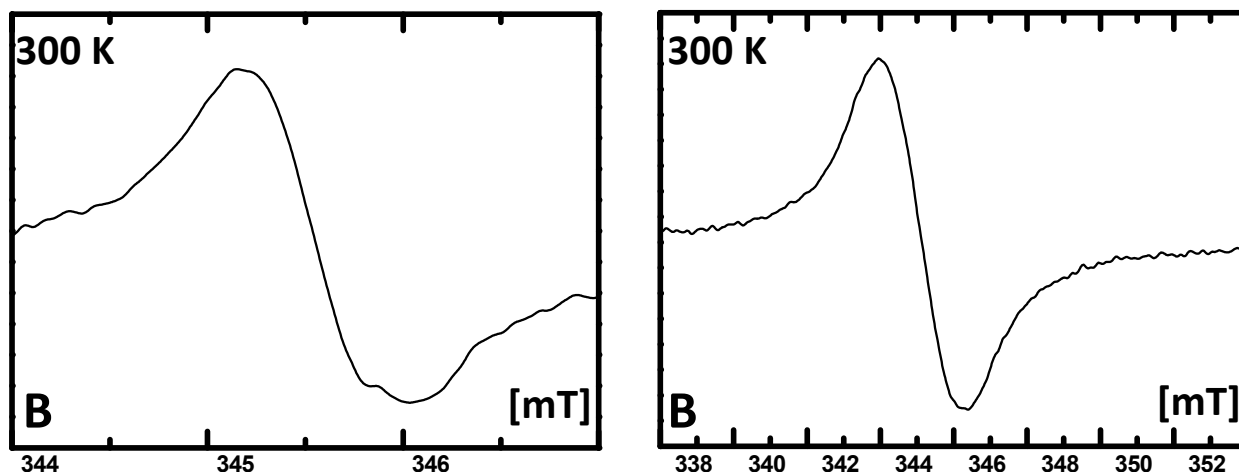


Abb. 12.4.1 Raumtemperatur-ESR-Spektren der *in situ* elektrochemisch erzeugten monoreduzierten Komplexe $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})]^+$ (links) und $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})]^+$ (rechts) in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektroden (Gemessen von A. Paretzki).

Die X-Band-ESR-Spektroskopie der *in situ* erzeugten radikalischen Monokationen zeigt bei beiden Verbindungen einen g-Tensor nahe dem des freien Elektrons ($[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})]^+$: $g = 2,003$; $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})]^+$: $g = 2,005$). Auch die geringe Breite der Signale weist auf ligandenzentrierte Reduktionen hin. Für $[[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})]^+$ wurde ein gut aufgelöstes, tetrazinzentriertes ESR-Signal beobachtet, weswegen auch bei den hier besprochenen Verbindungen von einer Lokalisation des Radikals auf dem jeweiligen N-Heterozyklus ausgegangen wird. Dass die Signale nicht aufgelöst sind ist möglicherweise auf eine geringe Beteiligung des Osmiums am LUMO zurückzuführen, was eine leichte Verbreiterung des Signals verursachen kann. Nach Oxidation konnte auch bei 110 K kein aussagekräftiges Signal beobachtet werden. Aufgrund der großen Spin-Bahn-Kopplung für Osmium und damit verbundenen schnellen Relaxationsprozessen, sind Osmium-zentrierte Radikale oft nur bei 4 K zu beobachten.

12.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie wurden in einer OTTLE^[64]-Zelle, mit Acetonitril als Lösungsmittel und Bu_4NPF_6 als unterstützendem Elektrolyten mit Vorschubgeschwindigkeiten von 10 – 20 mV/s durchgeführt. In Abbildung 12.6.1 sind die Veränderungen der Absorptionsspektren im Zuge der ersten drei Monooxidationen von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{2+}$ zu sehen. Das Spektrum des Dikations zeigt Banden im UV-Bereich bei 295 nm und 360 nm die, ebenso wie eine Absorption bei 420 nm, ligandenzentrierten Übergängen zugeordnet werden. Der Übergang bei 540 nm resultiert wahrscheinlich aus einem MLCT (beim Ruthenium-Komplex bei 512 nm). Die Bande bei 815 nm wird analog der Ruthenium-Verbindung einem Intraligand-Übergang zugeschrieben. Sämtliche Übergänge sind im Vergleich zu $[[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{2+}$ rotverschoben. Im Zuge der ersten Einelektronenoxidation verlieren sämtliche zuvor vorhandenen Banden an Intensität, bei 840 nm erscheint eine wenig intensive Schulter, vermutlich ein LMCT. Um und nach 1930 nm wird ein leichter Anstieg der Absorption verzeichnet und einem IVCT

zugeordnet. Dafür spricht auch der Intensitätsverlust des MLCT. Er verschwindet nicht, was auf die Oxidation eines einzelnen Metallzentrums hinweist.

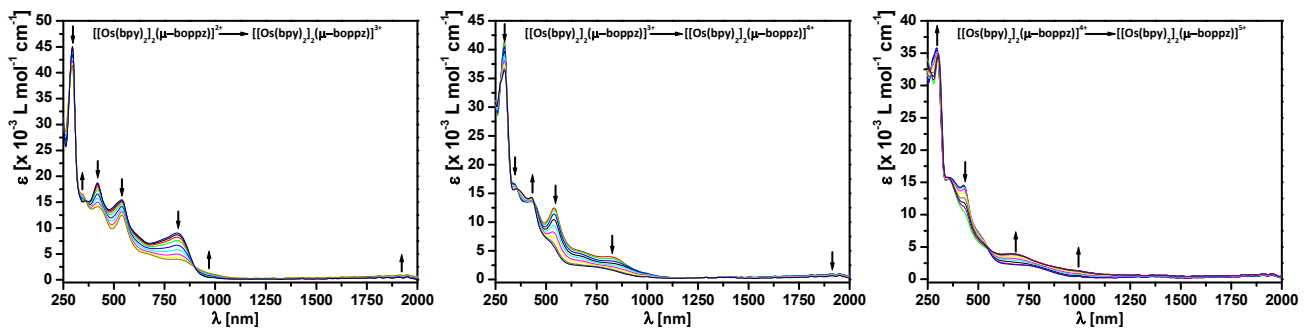


Abb. 12.5.1 Veränderungen der UV/Vis/NIR-Spektren im Zuge der ersten (links), zweiten (Mitte) und dritten (rechts) Oxidation von $[[Os(bpy)_2]_2(\mu-boppz)]^{2+}$ in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle.

Im Zuge der zweiten Monooxidation verschwinden der MLCT und der IVCT, das zweite Metallzentrum wird oxidiert. Der ILCT bei niedriger Energie verschiebt sich zu 800 nm und verliert Intensität. Während der dritten Oxidation gewinnen Banden bei 690 nm und 1000 nm an Intensität. Diese entsprechen möglicherweise Übergängen vom Phenoxy-Radikal zu Os(III). In Abbildung 12.6.2 sind die Veränderungen in den Spektren von $[[Os(bpy)_2]_2(\mu-boppz)]^{2+}$ im Zuge der ersten drei Reduktionen zu sehen. Durch die erste Monoreduktion sind Veränderungen im Bereich zwischen 300 nm und 600 nm zu sehen. Der MLCT verliert an Intensität, ebenso der ILCT. Bei 980 nm wächst eine wenig intensive Bande. Diese Beobachtungen sprechen für einen Pyrazin-zentrierte Reduktionsprozess

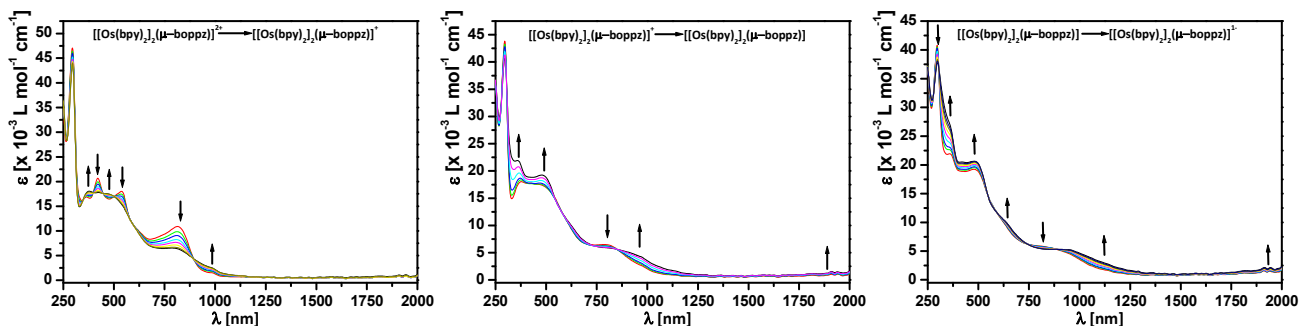


Abb. 12.5.2 Veränderungen der UV/Vis/NIR-Spektren im Zuge der ersten (links), zweiten (Mitte) und dritten (rechts) Reduktion von $[[Os(bpy)_2]_2(\mu-boppz)]^{2+}$ in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle.

Die zweite und dritte Reduktion finden an den Bipyridin-Co-Liganden statt, die in der Zyklovoltammetrie sind nicht zu trennen sind. Die große Ähnlichkeit der Veränderungen in den Spektren während der Elektronenaufnahme spricht ebenfalls für analoge Vorgänge. Die ansteigenden Banden bei 930 nm und 1900 nm resultieren vermutlich aus Inter-Ligand-Übergängen. In Abbildung 12.6.3 sind die UV/Vis/NIR-Spektren im Verlauf der ersten drei Oxidationen von $[[Os(bpy)_2]_2(\mu-boptz)]^{2+}$ dargestellt. Das Spektrum des Dikations zeigt MLCT-Übergänge in π^* -Orbitale des Bipyridins und Tetrazins bei 445 nm und 700 nm. Außerdem ist eine breite Bande bei 1250 nm zu sehen, die vermutlich aus einem Tetrazin-zentrierten Übergang resultiert. Im Verlauf der ersten Oxidation verschwindet die NIR-Bande und eine neue, weniger intensive und wesentlich breitere Bande erscheint bei 1620 nm. Möglicherweise ist diese einem IVCT zuzuordnen. Der MLCT bei 700 nm erfährt eine Blauverschiebung zu 605 nm, der zweite MLCT verliert an Intensität.

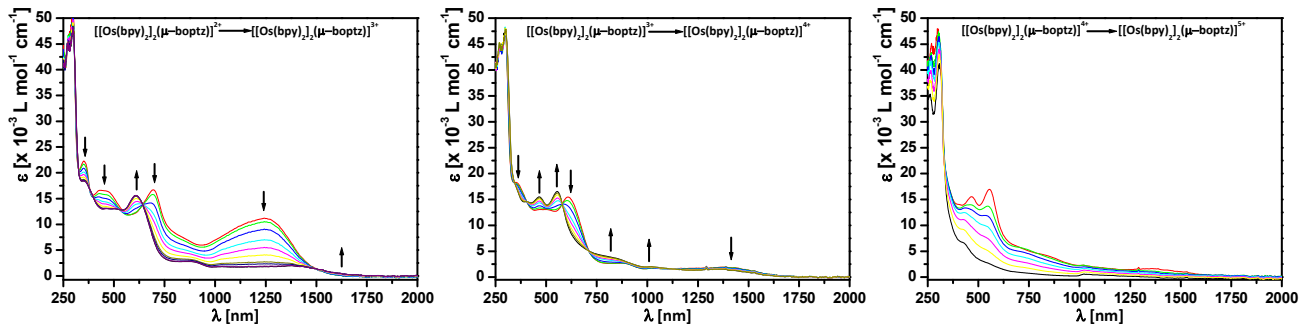


Abb. 12.5.3 Veränderungen der UV/Vis/NIR-Spektren im Zuge der ersten (links), zweiten (Mitte) und dritten (rechts) Oxidation von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2+}$ in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), OTTLE^[64]-Zelle.

Im Zuge der zweiten Oxidation verliert die NIR-Bande Intensität. Es entstehen schwache Banden zwischen 750 nm und 1100 nm, die Banden im sichtbaren Bereich werden zu höherer Energie verschoben. Bei der dritten Oxidation verschwinden sämtliche Banden im sichtbaren und NIR-Bereich. Abbildung 12.6.4 zeigt die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie der ersten drei Monoreduktionen von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2+}$. Während der ersten Einelektronen-Reduktion verschwindet die einem ILCT zugeordnete NIR-Bande. Der MLCT erfährt eine Rotverschiebung zu 850 nm.

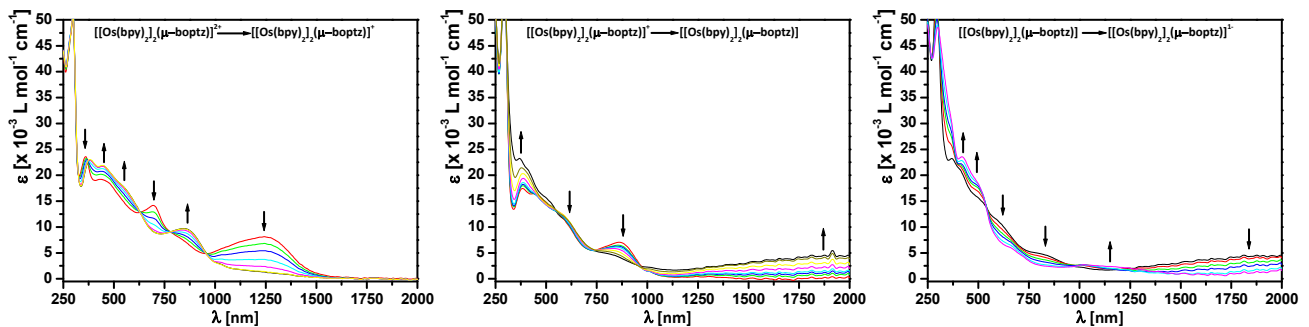


Abb. 12.5.4 Veränderungen der UV/Vis/NIR-Spektren im Zuge der ersten (links), zweiten (Mitte) und dritten (rechts) Oxidation von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2+}$ in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), OTTLE^[64]-Zelle.

Während der zweiten Reduktion entsteht eine breite NIR-Bande bei 1890 nm die einem LLIVCT zugeordnet wird. Die Bande bei ca. 850 nm verliert Intensität. Bei der dritten Reduktion verschwinden die Banden zwischen 600 nm und 2000 nm. Eine wenig intensive Bande wächst bei 1080 nm.

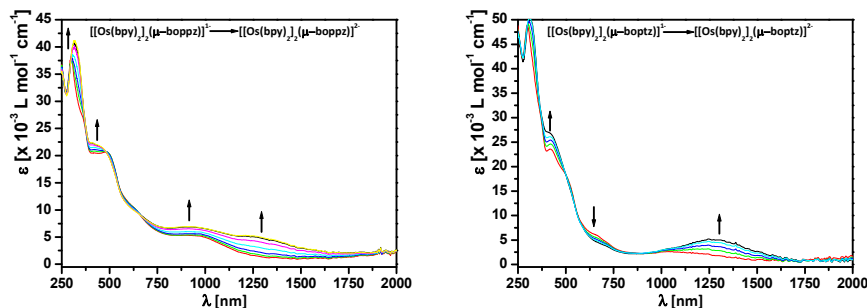


Abb. 12.5.5 Veränderungen der UV/Vis/NIR-Spektren im Zuge der vierten Reduktion von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{2+}$ (links) und $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2+}$ (rechts) in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$), OTTLE^[64]-Zelle.

n	λ_{\max} [nm] (x 10 ⁻³ ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boppz)] ⁵⁺	290(37), 360(16), 435sh(10), 550sh(5), 690(4), 1000(2)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boppz)] ⁴⁺	295(42), 360(16), 430(14), 540(7), 800(2)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boppz)] ³⁺	295(42), 350(17), 420(12), 540(12.5), 840sh(4), 1930(1)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boppz)] ²⁺	295(45)360sh(15), 420(17), 540(15), 815(9)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boppz)] ⁺	295(42), 370sh(17), 500sh(17), 820(7), 980(2)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boppz)] ⁰	295(40), 365(22), 490(19), 800(6), 950(5), 1900(1)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boppz)] ⁻¹	295(37), 370sh(27), 480(21), 650sh(10), 950, 1900(1.5)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boppz)] ⁻²	315(40), 420(22), 930sh(7.5), 1290sh(5)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boptz)] ⁴⁺	300(47), 350(17), 470(15), 550(18), 815(5), 1010(2), 1420(2)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boptz)] ³⁺	290(50), 350(18), 605(15), 900(2.5), 1620(1)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boptz)] ²⁺	290(47), 350(22), 445(17), 700(17), 1250(12)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boptz)] ⁺	390(22), 450(22), 540sh(17), 850(10)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boptz)] ⁰	370(23), 420(22), 515(15), 610(10), 860(4), 1890(5)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boptz)] ⁻	360sh(30), 420(23), 500(18), 660(6), 1080(2)
[[Os(bpy) ₂] ₂ (μ-boptz)] ⁻²	420sh(27), 730(3), 1270(5)

Tabelle 12.5.1 Absorptionswellenlängen von $[[(\text{bpy})_2\text{Os}]_2(\mu\text{-boppz})]^n$ und $[[(\text{bpy})_2\text{Os}]_2(\mu\text{-boptz})]^n$ ($n = +5, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2$). Aufgenommen in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle.

Kapitel 13

Experimentelles

13.1 Lösungsmittel zur Spektroskopie

Für die Zyklovoltammetrie, UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie sowie ESR-Spektroskopie wurden sauerstofffreie, getrocknete Lösungsmittel verwendet. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden in deuterierten, zumeist getrockneten und sauerstoffbefreiten Lösungsmitteln der Firma Chemotrade aufgenommen.

13.2 NMR-Spektroskopie

¹H- und ¹³C-NMR Spektren wurden von *Frau K. Török* an den Bruker-Spektrometern AV 250 und AV 400 aufgenommen. Positive Vorzeichen stehen für eine Tieffeldverschiebung relativ zur Resonanzfrequenz des jeweiligen Standards. Die Resonanzfrequenzen der Messkerne an den eingesetzten NMR-Spektrometern betragen:

Bruker AV 250:	¹ H-NMR	250.133 MHz
	¹³ C-NMR	60.000 MHz
Bruker AV 400:	¹ H-NMR	400.130 MHz
	¹³ C-NMR	100.613 MHz

Es wurden folgende Abkürzungen für die Signalstrukturen verwendet:

s = Singulett; d = Doublett; t = Triplett; q = Quartett; sp = Septett; m = Multipllett; b = verbreitertes Signal eventuell verursacht durch paramagnetische Störungen

13.3 Elementaranalyse

Die C-, H-, N-Verbrennungsanalysen wurden von *Frau B. Förtsch* auf dem Perkin Elmer Analyzer 240 durchgeführt.

13.4 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer von Bruker Daltronics Microtof Q von *Frau K. Wohlbold* aufgenommen. Als Ionisierungsmethode wurde das Elektronenspray-Verfahren (ESI) verwendet.

13.5 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren bei Raumtemperatur und 110 K sind auf der Bruker EMX-Messanordnung bei einer Mikrowellenfrequenz von etwa 9.5 GHz (X-Band) und einer Feldstärke von ca. 350 mT mit 2 mW Mikrowellenleistung und 100 kHz Feldmodulation gemessen worden. Tieftemperaturmessungen bei 4 K mit flüssigem Helium wurde mit Hilfe des Durchflusskryostaten ESR 900 von Oxford Instruments ausgeführt. Bei diamagnetischen Verbindungen wurden die Einelektronen-reduzierten bzw. -oxidierten Spezies durch eine Zweielektrodenanordnung (Platin) auf elektrochemischem Weg *in situ* erzeugt. Als Elektrolyt diente dabei eine ca. 0.1 molare Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in Dichlormethan. Simulierte ESR-Spektren wurden mit Hilfe der Bruker WINEPR / Simfonia-Programme erstellt.

13.6 UV/Vis/NIR-Spektren

Die Absorptionsspektren wurden mit den Spektrometern UV 160 (Shimadzu) und dem TIDAS Diodenarray-Spektrometer (J&M) aufgenommen. Der Messbereich des Gerätes von Shimadzu erstreckt sich von 200 – 1100 nm, der des Gerätes von J&M von 200 - 2200 nm. Als Küvetten fanden Quarzglas-Küvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm der Firma HELMA Verwendung.

13.7 UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie

Die spektroelektrochemischen Messungen wurden mit dem oben genannten TIDAS Diodenarray-Spektrometer von J&M durchgeführt. Die Elektrolyse erfolgte in einer OTTLE-Zelle (**O**ptically **T**ransparent **T**hin **L**ayer **E**lectrochemical cell) gemäß eines von *F. Hartl*^[64] entwickelten Typs. Hierbei handelt es sich um eine Flüssig-IR-Zelle mit Calciumfluoridfenster und einem Abstandhalter aus Polyethylen sowie drei integrierten Elektroden. Arbeits- und Gegenelektrode bestehen jeweils aus einem Platinnetz, ein Silberblech dient als Pseudoreferenzelektrode. Die Überwachung der Elektrolyse erfolgte anhand des Stromflusses mit Hilfe eines analogen x/y-Schreibers.

13.8 Zyklovoltammetrie

Für zykvoltammetrische Untersuchungen wurden die Potentiostaten / Galvanostaten M 273 A der Firma EG&G verwendet. Zur Informationsverarbeitung wurde das Programm Electrochemistry PowerSuite von Princeton Applied Research genutzt. Die Messungen wurden unter Argon in einer 0.1 molaren Tetrabutylammoniumhexafluorophosphatlösung (Bu₄NPF₆) in Dichlormethan bzw. Acetonitril durchgeführt. Als Messanordnung diente eine Dreielektrodenanordnung (Platin als Arbeits- und Gegenelektrode, Silber als Pseudoreferenzelektrode). Wenn nicht anders angegeben, wurde das Ferrocen/Ferrocenium Paar als interner Standard verwendet. Die von der Firma EG&G bezogenen Elektroden wurden vor bzw. bei Bedarf auch während der Messung mit einer Paste aus synthetischem Diamant (Korngröße 1 μm und 0.25 μm) auf den

vorgesehenen Matten (Hersteller Firma Buehler&Wirtz) poliert, um Verunreinigungen sowie Unebenheiten zu entfernen.

13.9 Röntgenbeugung und Strukturaufklärung

Messung der Einkristalldaten wurden von *Frau Dr. Sabine Strobel, Herrn Dr. Falk Lissner, Herrn Dipl. Chem. Denis Bubrin* und *Herrn Dr. Ingo Hartenbach* durchgeführt. Die Datensammlungen wurden entweder mit einem NONIUS Kappa CCD-Diffraktometer mit monochromatischer Molybdän-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å; Monochromator: Graphit) bei 100 K oder mit einem Siemens P4 Diffraktometer bei 173 K, ebenfalls mit monochromatischer Molybdän-K_α-Strahlung aufgenommen. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch unter Einsatz des HABITUS^[102] Programms. Die Strukturlösung erfolgte direkt, die Strukturverfeinerung gemäß blocked-matrix least-squares an F² unter Verwendung des SHELX^[103]-Programmpaketes. Außer den Wasserstoffatomen wurden allen Atomen anisotrope thermale Auslenkungsparameter zugeordnet. Die Wasserstoffatome wurden in die erwarteten Positionen mit gekoppelten isotropen Faktoren unter Berücksichtigung des *riding models* eingefügt. Das Programm DIAMOND 3.0^[104] wurde für die Strukturzeichnungen verwendet.

Kristallographische Parameter:

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(n - p)}} \quad n = \text{Anzahl der Daten} \quad p = \text{Anzahl der Variablen}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad F_o = \text{beobachteter Strukturfaktor} \quad F_c = \text{berechneter}$$

Strukturfaktor

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad w = \text{Gewichtung eines Strukturfaktors}$$

13.10 Arbeitsvorschriften

Soweit nicht anders vermerkt wurden alle Komplex-Synthesen unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mit sauerstofffreien und getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die zur Synthese verwendeten Chemikalien wurden direkt und ohne weitere Aufarbeitung von dem Händler oder der Chemikalienausgabe verwendet. Die Verbindungen H₂Q_x^[33a], H₃Q_s^[84], H₂Q_y^[33a], abpy^[39b], abpy-Me^[45a] abcp^[39e, 91], Os(bpy)₂Cl₂^[105], Ru(bpy)₂Cl₂^[106], [Os(cym)Cl₂]₂^[107], [Os(hmb)Cl₂]₂^[108], boppz^[55a] und boptz^[52] wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt. Abweichungen von der Literatur sind an den entsprechenden Stellen vermerkt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich jeweils auf das eingesetzte Metalledukt.

13.10.1 Darstellung des 2-(3-(Methylthiophenyl)amino)-4,6-di-*tert*-butylphenol H₂Q_z

Zu einer Lösung aus 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (5.00 g, 22.5 mmol) und 3-(Methylthio)anilin (2.80 mL, 22.5 mmol) in 25 mL *n*-Heptan wird langsam Triethylamin (0.30 mL, gelöst in 5 mL *n*-Heptan) zugetropft. Die Lösung wird drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wird aus siedendem *n*-Heptan umkristallisiert, der erhaltene farblose Feststoff ist feinkristallin. Ausbeute 5.80 g (16.9 mmol, 75 %).

Elementaranalyse:

C₂₁H₂₉NOS (M = 343.23 g/mol)

Berechnet (%): C, 73.42; H, 8.42; N, 4.08.

Gefunden (%): C, 73.56; H, 8.64; N, 4.15.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 7.34 (d, 1H, ³J_{H-H} = 6.2 Hz), 7.12 (s, 1H), 7.01 (d, 1H, ³J_{H-H} = 6.2 Hz), 6.81 (s, 1H), 6.63 (s, 1H), 6.47 (m, 1H), 2.45 (s, 3H, SCH₃), 1.44 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.26 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 19.0 (SCH₃), 30.2 (C(CH₃)₃), 32.3 (C(CH₃)₃), 35.1 (C(CH₃)₃), 35.7 (C(CH₃)₃), 114.4, 120.4, 122.3, 122.5, 122.8, 128.2, 129.8, 134.1, 136.1, 143.0, 147.9, 150.16 (12 C, arom).

13.10.2 Darstellung des 2-(2-(Methoxyphenyl)amino)-4,6-di-*tert*-butylphenol H₂Q_a

Zu einer Lösung aus 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (5.00 g, 22.5 mmol) und 2-(Methoxy)anilin (2.50 mL, 22.5 mmol) in 25 mL *n*-Heptan wird langsam Triethylamin (0.30 mL, gelöst in 5 mL *n*-Heptan) zugetropft. Die Lösung wird sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wird aus siedendem *n*-Heptan umkristallisiert, der erhaltene farblose Feststoff ist feinkristallin. Ausbeute 3.30 g (10.1 mmol, 45 %).

Elementaranalyse:

C₂₁H₂₉NO₂ (M = 327.46 g/mol)

Berechnet (%): C, 77.02; H, 8.93; N, 4.28.

Gefunden (%): C, 77.10; H, 8.72; N, 4.25.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 7.22 (d, 1H, ³J_{H-H} = 6.2 Hz), 7.05 (s, 1H), 6.91 (m, 1H), 6.81 (m, 2H), 6.47 (m, 1H), 3.94 (s, 3H, OCH₃), 1.46 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.25 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 55.6 (OCH₃), 29.5 (C(CH₃)₃), 31.6(C(CH₃)₃), 34.4 (C(CH₃)₃), 35.0 (C(CH₃)₃), 110.0, 113.4, 117.6, 121.3, 121.8, 122.4, 127.6, 135.3, 136.5, 142.0, 147.6, 149.4 (12 C, arom.)

13.10.3 Darstellung des Cu(Q_a)₂

327 mg H₂Q_a (1 mmol) und 67 mg CuCl₂ (0.5 mmol) wurden unter atmosphärischen Bedingungen mit 25 mL Acetonitril und 0.3 mL Triethylamin (2 mmol) versetzt. Anschließend wurde sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein grüner, voluminöser Feststoff bildete. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und der Niederschlag mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen, anschließend in Diethylether gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 160 mg Feststoff (0.22 mmol, 45 %) erhalten.

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄CuN₂O₄ (M = 714.44 g/mol)

Berechnet (%): C, 70.61; H, 7.62; N, 3.92.

Gefunden (%): C, 70.52; H, 7.41; N, 3.72.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₄CuN₂O₄ ([M + H]⁺): m/z = 714.35; gefunden 714.35.

13.10.4 Darstellung des Cu(Q_z)₂

342 mg H₂Q_z (1 mmol) und 67 mg CuCl₂ (0.5 mmol) wurden unter atmosphärischen Bedingungen mit 25 mL Acetonitril und 0.27 mL Triethylamin (2 mmol) versetzt. Anschließend wurde drei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein grüner, voluminöser Feststoff bildete. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und der Niederschlag mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen, anschließend in Hexan gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 220 mg Feststoff (0.29 mmol, 60 %) erhalten.

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄CuN₂O₂S₂ (M = 746.57 g/mol)

Berechnet (%): C, 67.57; H, 7.29; N, 3.75.

Gefunden (%): C, 67.49; H, 7.18; N, 3.51.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₄CuN₂O₂S₂ ([M + H]⁺): m/z = 746.30; gefunden 746.30.

13.10.5 Darstellung des Ni(Q_a)₂

327 mg H₂Q_a (1 mmol) und 65 mg NiCl₂ (0.5 mmol) wurden zusammen evakuiert und unter Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.27 mL Triethylamin (2 mmol) versetzt. Anschließend wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein grüner Feststoff bildete. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und der Niederschlag mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen, anschließend in Diethylether gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 180 mg Feststoff (0.25 mmol, 50 %) erhalten.

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄NiN₂O₄ (M = 709.58 g/mol)

Berechnet (%): C, 71.09; H, 7.67; N, 3.95.

Gefunden (%): C, 71.32; H, 7.83; N, 3.62.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₄NiN₂O₄ ([M + H]⁺): m/z = 709.35; gefunden 709.35.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 7.55 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5.8 Hz), 7.35 (s, 2H), 7.24 (m, 4H), 7.00 (s, 2H), 6.57 (m, 2H), 3.81 (s, 6H, OCH₃), 1.25 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.06 (s, 18H, C(CH₃)₃).

13.10.5 Darstellung des Ni(Q_z)₂

342 mg H₂Q_z (1 mmol) und 65 mg NiCl₂ (0.5 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.27 mL Triethylamin (2 mmol) versetzt. Anschließend wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein grüner Feststoff bildete. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und der Niederschlag mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen, in Hexan gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 280 mg Feststoff (0.38 mmol, 80 %) erhalten.

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄NiN₂O₂S₂ (M = 741.72 g/mol)

Berechnet (%): C, 68.01; H, 7.34; N, 3.78.

Gefunden (%): C, 68.10; H, 7.39; N, 3.72.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₄NiN₂O₂S₂ ([M + H]⁺): m/z = 741.31; gefunden 741.31.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 7.48 (d, 2H, ³J_{H-H} = 6.1 Hz), 7.31 (m, 4H), 7.24 (d, 2H), 6.90 (s, 2H), 6.44 (d, 2H, ³J_{H-H} = 6.1 Hz), 3.49 (s, 6H, OCH₃), 1.25 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.08 (s, 18H, C(CH₃)₃).

13.10.6 Darstellung des Co(Q_y)₂

342 mg H₂Q_y (1 mmol) und 86 mg Co₂(CO)₈ (0.25 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.27 mL Triethylamin (2 mmol) versetzt. Die klare Lösung wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und heiß, an Luft mehrmals filtriert. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff bildete sich unmittelbar ein intensiv blauer Niederschlag. Der Niederschlag wurde mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen. Es konnten 250 mg eines dunkelblauen Feststoffs isoliert werden (Ausbeute 0.34 mmol, 65 %).

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄CoN₂O₂S₂ (M = 741.30 g/mol)

Berechnet (%): C, 67.99; H, 7.34; N, 3.78.

Gefunden (%): C, 67.45; H, 7.12; N, 3.64.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₄CoN₂O₂S₂ ([M + H]⁺): m/z = 742.96; gefunden 742.96.

13.10.7 Darstellung des Co(Q_a)₂

327 mg H₂Q_a (1 mmol) und 86 mg Co₂(CO)₈ (0.25 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.27 mL Triethylamin (2 mmol) versetzt. Die klare Lösung wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und heiß, an Luft mehrmals filtriert. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff bildete sich unmittelbar ein intensiv blauer Niederschlag. Der Niederschlag wurde mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen. Es konnten 140 mg eines dunkelblauen Feststoffes isoliert werden (Ausbeute 0.20 mmol, 40 %).

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄CoN₂O₄ (M = 709.34 g/mol)

Berechnet (%): C, 71.07; H, 7.67; N, 3.95.

Gefunden (%): C, 70.83; H, 7.41; N, 3.62.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₄CoN₂O₂S₂ ([M + H]⁺): m/z = 710.83; gefunden 710.83.

13.10.8 Darstellung des Co(Q_z)₂

342 mg H₂Q_z (1 mmol) und 86 mg Co₂(CO)₈ (0.25 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.27 mL Triethylamin (2 mmol) versetzt. Die klare Lösung wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und heiß, an Luft mehrmals filtriert. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff bildete sich unmittelbar ein intensiv blauer Niederschlag. Der Niederschlag wurde mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen. Es konnten 220 mg eines dunkelblauen Feststoffes isoliert werden (Ausbeute 0.30 mmol, 65 %).

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄CoN₂O₂S₂ (M = 741.30 g/mol)

Berechnet (%): C, 67.99; H, 7.34; N, 3.78.

Gefunden (%): C, 67.61; H, 7.25; N, 3.82.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₄CoN₂O₂S₂ ([M + H]⁺): m/z = 742.96; gefunden 742.96.

13.10.9 Darstellung des Pt(Q_y)₂

171 mg H₂Q_y (0.5 mmol) und 122 mg K₂PtCl₆ (0.25 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.14 mL Triethylamin (2 mmol) versetzt. Anschließend wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein blauer Niederschlag bildete. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung über Nacht bei -7 °C aufbewahrt und anschließend filtriert. Der blaue Feststoff wurde mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen, anschließend in Diethylether gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 190 mg Feststoff (0.22 mmol, 85 %) erhalten.

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄N₂O₂PtS₂ (M = 878.11 g/mol)

Berechnet (%): C, 57.45; H, 6.20; N, 3.19.

Gefunden (%): C, 57.23; H, 6.18; N, 3.21.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₄N₂O₂PtS₂ ([M + H]⁺): m/z = 878.34; gefunden 878.34.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 7.52 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.46 (m, 4H), 7.36 (m, 2H), 6.94 (s, 2H), 6.35 (s, 2H), 2.46 (s, 0.6H, SCH₃), 2.44 (s, 2.1H, SCH₃), 2.41 (s, 2.4H, SCH₃), 2.36 (s, 0.9H, SCH₃), 1.19 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 18H, C(CH₃)₃).

13.10.10 Darstellung des Pd(Q_y)₂

171 mg H₂Q_y (0.5 mmol) und 100 mg K₂PdCl₆ (0.25 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.14 mL Triethylamin (2 mmol) versetzt. Anschließend wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein blauer Niederschlag bildete. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung über Nacht bei -7 °C aufbewahrt und anschließend filtriert. Der blaue Feststoff wurde mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen, anschließend in Diethylether gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 140 mg Feststoff (0.18 mmol, 71 %) erhalten.

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄N₂O₂PdS₂ (M = 789.44 g/mol)

Berechnet (%): C, 63.90; H, 6.89; N, 3.55.

Gefunden (%): C, 63.94; H, 6.65; N, 3.65.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₄N₂O₂PdS₂ ([M + H]⁺): m/z = 789.28; gefunden 789.28.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 7.33 (m, 8H), 6.59 (b, 2H), 6.17 (s, 2H), 2.47 (s, 2.5H, SCH₃), 2.45 (s, 1.1H, SCH₃), 2.42 (s, 1.9H, SCH₃), 2.30 (s, 0.5H, SCH₃), 1.13 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.09 (s, 18H, C(CH₃)₃).

13.10.11 Darstellung des Pd(Q_a)₂

163 mg H₂Q_a (0.5 mmol) und 100 mg K₂PdCl₄ (0.25 mmol) wurden unter atmosphärischen Bedingungen mit 25 mL Acetonitril und 0.14 mL Triethylamin (2 mmol) versetzt. Anschließend wurde drei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein blauer Niederschlag bildete. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung über Nacht bei -7 °C aufbewahrt und anschließend filtriert. Der blaue Feststoff wurde mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen, anschließend in Diethylether gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 100 mg Feststoff (0.13 mmol, 53 %) erhalten.

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄N₂O₄Pd (M = 756.31 g/mol)

Berechnet (%): C, 66.61; H, 7.19; N, 3.70.

Gefunden (%): C, 66.69; H, 7.08; N, 3.54.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₄N₂O₄Pd ([M + H]⁺): m/z = 757.32; gefunden 757.32.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 7.39 (m, 2H) 7.25 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 7.09 (m, 4H), 6.71 (b, 2H), 6.27 (s, 2H), 3.85 (s, 3.0H, OCH₃), 3.84 (s, 3H, SCH₃), 1.15 (s, 36H, C(CH₃)₃);

13.10.12 Darstellung des Pd(Q_z)₂

171 mg H₂Q_z (0.5 mmol) und 100 mg K₂PdCl₄ (0.25 mmol) wurden unter atmosphärischen Bedingungen mit 25 mL Acetonitril und 0.14 mL Triethylamin (1 mmol) versetzt. Anschließend wurde eine Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein blauer Niederschlag bildete. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung über Nacht bei -7 °C aufbewahrt und anschließend filtriert. Der blaue Feststoff wurde mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen, anschließend in Diethylether gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 130 mg Feststoff (0.16 mmol, 68 %) erhalten.

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄N₂O₂PdS₂ (M = 789.44 g/mol)

Berechnet (%): C, 63.90; H, 6.89; N, 3.55.

Gefunden (%): C, 63.71; H, 6.94; N, 3.45.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₄N₂O₂PdS₂ ([M + H]⁺): m/z = 789.28; gefunden 789.28.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 7.63 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5.1 Hz), 7.35 (m, 4H), 7.22 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5.1 Hz), 6.75 (b, 2H), 6.58 (s, 2H), 2.50 (s, 6H, SCH₃), 1.19 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 36H, C(CH₃)₃).

13.10.13 Darstellung des Pt(Q_y^{N,S})₂

171 mg H₂Q_y (0.5 mmol) und 100 mg K₂PtCl₄ (0.25 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.14 mL Triethylamin (2 mmol) versetzt. Anschließend wurde acht Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung über Nacht bei -7 °C aufbewahrt und anschließend filtriert. Der gelbe Feststoff wurde mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen und aus heißem Acetonitril umkristallisiert. Dabei wurden 80 mg Feststoff (0.09 mmol, 36 %) erhalten.

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₆N₂O₂PtS₂ (M = 879.34 g/mol)

Berechnet (%): C, 57.32; H, 6.41; N, 3.18.

Gefunden (%): C, 57.43; H, 6.32; N, 3.29.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₆N₂O₂PtS₂ ([M + H]⁺): m/z = 880.35; gefunden 880.35.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 295K):

δ (ppm) = 7.14 (m, 2H), 7.08 (b, 2H), 7.01 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5.0 Hz), 6.80 (m, 2H), 6.34 (m, 2H), 6.09 (b, 2H), 2.10 (b, 26H, SCH₃), 1.47 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.31 (s, 18H, C(CH₃)₃).

13.10.14 Darstellung des Pd(Q_y^S)₂Cl₂

85 mg H₂Q_y (0.25 mmol) und 50 mg K₂PdCl₄ (0.125 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 15 mL Acetonitril versetzt. Nach einer halben Stunde viel ein roter, voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Der rote Feststoff wurde mit kaltem Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen. Es wurden 100 mg Feststoff (0.11 mmol, 93 %) erhalten.

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₈Cl₂N₂O₂PdS₂ (M = 864.38 g/mol)

Berechnet (%): C, 58.36; H, 6.76; N, 3.24.

Gefunden (%): C, 58.38; H, 6.76; N, 3.26.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₈Cl₂N₂O₂PdS₂ ([M + H]⁺): m/z = 863.24; gefunden 863.24.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 295K):

δ (ppm) = 7.46 (m, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.06 (m, 4H), 6.39 (m, 4H), 3.11 (s, 1.1H, SCH₃), 2.98 (s, 0.8H, SCH₃), 2.73 (s, 1.1H, SCH₃), 2.46 (s, 2.9H, SCH₃), 1.45 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.28 (s, 12H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 6H, C(CH₃)₃).

13.10.15 Darstellung des Pd(TMDA)Cl₂

50 mg Pd(Q_y)₂ (0.06 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und 10 mL 1 M Salzsäure wurde zugegeben. Die Lösung färbte sich rot, mit der Zeit viel ein schwarzer, metallischer Niederschlag aus. An der Grenzfläche zwischen Dichlormethan und Wasser bildeten sich orange Kristalle.

Elementaranalyse:

C₇H₉Cl₂NPdS (M = 316.54 g/mol)

Berechnet (%): C, 26.56; H, 2.87; N, 4.42.

Gefunden (%): C, 26.65; H, 2.82; N, 4.32.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 295K):

δ (ppm) = 7.89 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.9 Hz), 7.54 (m, 2H), 7.47 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.9 Hz), 2.93 (s, 3H).

13.10.16 Darstellung von [M^{III}Cp^{*}Q²⁻] (M^{III} = Ir, Rh; Q = Q_y, Q_x, Q_a)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Alle Schritte wurden unter Verwendung von Standard-Schlenktechniken durchgeführt: 0.1 mmol des jeweiligen Metalledukts und 0.2 mmol des jeweiligen Liganden wurden zusammen evakuiert und im Anschluss mit 25 mL Dichlormethan versetzt. Nach fünf Minuten wurden 500 mg Dikaliumcarbonat zugegeben und die Reaktionslösungen bis zu 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert, und das Lösungsmittel entfernt. Die luftstabilen Produkte wurden in Hexan gelöst und wiederum filtriert um unreaktierten Liganden abzutrennen. Die Ausbeuten aller Verbindungen betragen über 90 %.

13.10.16.1 [IrCp*Q_y]

Elementaranalyse:

C₃₁H₄₂IrNOS (M = 668.95 g/mol)

Berechnet (%): C, 55.66; H, 6.33; N, 2.09.

Gefunden (%): C, 55.59; H, 6.28; N, 2.05.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₁H₄₂IrNOS ([M + H]⁺): m/z = 669.96; gefunden 669.96.¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 295K):δ (ppm) = 7.31 (m, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.08 (m, 1H), 6.75 (d, 1H, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz), 6.60 (d, 1H, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz), 2.37 (s, 3H, SCH₃), 1.71 (s, 15H, Cp*), 1.54 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃).**13.10.16.2 [IrCp*Q_a]**

Elementaranalyse:

C₃₁H₄₂IrNO₂ (M = 652.89 g/mol)

Berechnet (%): C, 57.03; H, 6.48; N, 2.15.

Gefunden (%): C, 56.92; H, 6.58; N, 2.12.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₁H₄₂IrNO₂ ([M + H]⁺): m/z = 654.29; gefunden 654.29.¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 295K):δ (ppm) = 7.24 (m, 1H), 7.09 (m, 3H), 6.75 (s, 1H), 6.33 (s, 1H), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 1.72 (s, 15H, Cp*), 1.53 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.28 (s, 9H, C(CH₃)₃).**13.10.16.3 [IrCp*Q_x]**

Elementaranalyse:

C₃₁H₄₂IrNO (M = 622.86 g/mol)

Berechnet (%): C, 57.85; H, 6.47; N, 2.25.

Gefunden (%): C, 57.72; H, 6.52; N, 2.22.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₁H₄₂IrNOS ([M + H]⁺): m/z = 624.28; gefunden 624.28.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 295K):

δ (ppm) = 7.45 (m, 3H), 7.21 (m, 2H), 6.78 (d, 1H, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz), 6.48 (d, 1H, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz), 1.75 (s, 15H, Cp^{*}), 1.53 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃).

13.10.16.4 [RhCp^{*}Q_y]

Elementaranalyse:

C₃₁H₄₂RhNOS (M = 579.21 g/mol)

Berechnet (%): C, 64.23; H, 7.30; N, 2.42.

Gefunden (%): C, 64.15; H, 7.25; N, 2.36.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₁H₄₂RhNOS ([M + H]⁺): m/z = 580.21; gefunden 580.21.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 295K):

δ (ppm) = 7.19 (m, 3H), 7.02 (d, 1H, ³J_{H-H} = 5 Hz), 6.69 (s, 1H), 6.16 (s, 1H), 2.27 (s, 3H, SCH₃), 1.61 (s, 15H, Cp^{*}), 1.45 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.03 (s, 9H, C(CH₃)₃).

13.10.16.2 [RhCp^{*}Q_a]

Elementaranalyse:

C₃₁H₄₂RhNO₂ (M = 563.89 g/mol)

Berechnet (%): C, 66.07; H, 7.51; N, 2.49.

Gefunden (%): C, 66.19; H, 7.65; N, 2.64.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₁H₄₂IrNOS ([M + H]⁺): m/z = 564.24; gefunden 564.24.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 295K):

δ (ppm) = 7.27 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 7.11 (m, 2H), 6.90 (s, 1H, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz), 6.31 (s, 1H, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 1.72 (s, 15H, Cp^{*}), 1.55 (s, 9H, (C(CH₃)₃)), 1.13 (s, 9H, C(CH₃)₃).

13.10.16.3 [RhCp^{*}Q_x]

Elementaranalyse:

C₃₁H₄₂RhNO (M = 533.55 g/mol)

Berechnet (%): C, 67.53; H, 7.56; N, 2.63.

Gefunden (%): C, 67.62; H, 7.63; N, 2.62.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₁H₄₂IrNOS ([M + H]⁺): m/z = 534.23; gefunden 534.23.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 295K):

δ (ppm) = 7.46 (m, 2H), 7.24 (m, 3H), 6.91 (d, 1H, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz), 6.47 (d, 1H, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz), 1.74 (s, 15H, Cp^{*}), 1.53 (s, 9H, (C(CH₃)₃)), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃).

13.10.17 Darstellung von [Ir^{III}Cp^{*}(Q_y)]PF₆

Zu einer Lösung aus 100 mg [IrCp^{*}Q_y] (0.15 mmol) in 5 mL Dichlormethan wurde eine Suspension mit 38 mg AgPF₆ (0.15 mmol) in 15 mL Dichlormethan zugegeben. Die orange Lösung färbte sich sofort dunkel. Nach drei Stunden wurde die Reaktionslösung über Celithe 500 filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff mit Hexan gewaschen.

Elementaranalyse:

C₃₁H₄₂F₆IrNOPS (M = 814.23 g/mol)

Berechnet (%): C, 45.75; H, 5.20; N, 1.72.

Gefunden (%): C, 45.65; H, 5.23; N, 1.74.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₁H₄₂IrNOS ([M + H]⁺): m/z = 815.23; gefunden 815.23.

13.10.18 Darstellung von Ir(Q_y)₂

200 mg H₂Q_y (0.58 mmol) und 100 mg IrCl₃ · 3H₂O (0.28 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.16 mL Triethylamin (1.2 mmol) versetzt. Anschließend wurde zwölf Stunden unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss das Lösungsmittel im Vakuum nahezu entfernt. Die dunkle Reaktionslösung wurde anschließend für fünf Wochen bei – 20°C aufbewahrt, wobei sich orange Kristalle bildeten. Es wurden 45 mg Feststoff (Ausbeute 0.05 mmol, 18 %) erhalten.

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄IrN₂O₂S₂ (M = 875.24 g/mol)

Berechnet (%): C, 57.64; H, 6.22; N, 3.20.

Gefunden (%): C, 58.21; H, 6.14; N, 3.41.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₁H₄₂IrNOS ([M + H]⁺): m/z = 876.34; gefunden 876.34.

13.10.19 Darstellung von Rh(Q_y)₂

260 mg H₂Q_y (0.76 mmol) und 100 mg RhCl₃ · 3H₂O (0.38 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.20 mL Triethylamin (1.5 mmol) versetzt. Anschließend wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, dabei bildete sich ein dunkler Niederschlag. Nach Beenden der Reaktion wurde filtriert und der braune Feststoff mit Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde in Hexan gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 200 mg Feststoff erhalten (Ausbeute 0.26 mmol, 68 %).

Elementaranalyse:

C₄₁H₅₁RhN₂O₂S₂ (M = 770.89 g/mol)

Berechnet (%): C, 63.88; H, 6.67; N, 3.63.

Gefunden (%): C, 63.72; H, 6.58; N, 3.69.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₁H₄₂RhNOS ([M + H]⁺): m/z = 771.26; gefunden 771.26.

¹H-NMR (d₆-Toluol, 250.13 MHz, 295K):

δ (ppm) = 7.40 (b, 2H), 7.27 (b, 2H), 6.95 (b, 1H), 6.82 (b, 1H), 6.37 (b, 1H), 5.79 (b, 2H), 5.31 (b, 3H), 1.60 (s, 3H, SCH₃), 1.38 (s, 9H, (C(CH₃)₃)), 1.37 (s, 9H, (C(CH₃)₃)), 1.33 (s, 9H, (C(CH₃)₃)), 1.31 (s, 9H, C(CH₃)₃).

13.10.20 Darstellung von Os(Q_y)₂

225 mg H₂Q_y (0.76 mmol) und 100 mg OsCl₃ (0.33 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.20 mL Triethylamin (1.5 mmol) versetzt. Anschließend wurde acht Stunden unter Rückfluss erhitzt, dabei bildete sich ein dunkler Niederschlag. Nach Beenden der Reaktion wurde filtriert und der braune Feststoff mit Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde in Hexan gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 220 mg Feststoff erhalten (Ausbeute 0.25 mmol, 76 %).

Elementaranalyse:

C₄₂H₅₄N₂O₂OsS₂ (M = 873,25 g/mol)

Berechnet (%): C, 57.77; H, 6.23; N, 3.21.

Gefunden (%): C, 57.65; H, 6.36; N, 3.27.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₄₂H₅₅N₂O₂OsS₂ ([M + H]⁺): m/z = 875.33; gefunden 875.33.

¹H-NMR (d₆-Aceton, 250.13 MHz, 295K):

δ (ppm) = 7.43 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.24 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz), 7.07 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 6.97 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 2.5 Hz), 6.79 (t, 2H, ³J_{H-H} = 10 Hz), 6.42 (d, 2H, ³J_{H-H} = 10 Hz), 2.43 (s, 6H, SCH₃), 1.43 (s, 18H, (C(CH₃)₃)), 1.25 (s, 18H, (C(CH₃)₃)).

13.10.21 Darstellung von Os(Q_x)₃

300 mg H₂Q_x (1 mmol) und 100 mg OsCl₃ (0.33 mmol) wurden zusammen evakuiert und im Argonstrom mit 25 mL Acetonitril und 0.80 mL Triethylamin (6 mmol) versetzt. Anschließend wurde sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt, dabei bildete sich ein dunkler Niederschlag. Nach Beenden der Reaktion wurde filtriert und der braune Feststoff mit Acetonitril (3 x 30 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde in Hexan gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 180 mg Feststoff erhalten (Ausbeute 0.17 mmol, 51 %).

Elementaranalyse:

C₆₀H₇₅N₃O₃Os (M = 1076.49 g/mol)

Berechnet (%): C, 66.94; H, 7.02; N, 3.90.

Gefunden (%): C, 67.08; H, 7.12; N, 3.82.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₆₀H₇₅N₃O₃Os ([M + H]⁺): m/z = 1078.55; gefunden 1078.55.

¹H-NMR (d₆-Aceton, 250.13 MHz, 295K):

δ (ppm) = 7.14 (b, 9H), 6.81 (b, 3H), 6.67 (b, 4H), 6.47 (b, 5H), 1.24 (s, 18H, (C(CH₃)₃), 1.09 (s, 18H, (C(CH₃)₃)).

13.10.22 Darstellung der 2,2'-Azobispyridinderivate

Allgemeine Vorschrift:

100 mL einer 12% Natriumhypochloritlösung und 100 mL demineralisiertes Wasser wurden durch ein Acetonkältebad auf -30°C abgekühlt und 1 - 5 g des jeweiligen Aminopyridinderivates in 50 mL Wasser wurde portionsweise zugegeben. Nach Beenden der Reaktion wurde die wässrige Phase mit 3 x 50 mL Dichlormethan extrahiert und die organische Phase im Vakuum eingengt. Anschließend wurde der zumeist rote Feststoff über Kieselgel (30 cm x 5 cm) chromatographiert, als Eluent diente Dichlormethan mit steigendem Acetonitrilgradienten.

13.10.22.1 2,2'-Azobis-(4-methylpyridin) abpy-Me und monochlorierte Nebenprodukte

Edukt: 5 g

Reaktionszeit: 30 min

Max. Temperatur: -15 °C

Laufmittel:

1. Fraktion: Dichormethan
2. Fraktion: 10 Dichlormethan : 1 Acetonitril
3. Fraktion: 5 Dichlormethan : 1 Acetonitril
4. Fraktion: 1 Dichlormethan : 1 Acetonitril

Durch die Chromatographie konnten 3 Produkte isoliert werden. Die erste gelbe Fraktion stellte sich als unreaktiertes Edukt heraus. Die zweite und dritte Fraktion stellen jeweils monochlorierte Nebenprodukte dar, das (*E*)-5-Chloro-4-methyl-2-((4-methylpyridin-2-yl)diazenyl)pyridin (abpy-MeCl(m)) und (*E*)-2-Chloro-4-methyl-2-((4-methylpyridin-2-yl)diazenyl)pyridin (abpy-Me(o)). Die vierte Fraktion stellt das 2,2'-Azobis(4-methylpyridin) abpy-Me dar.

13.10.22.1.1 2,2'-Azobis(4-methylpyridin) abpy-Me

Ausbeute: 2.3 g (10.8 mmol, 47 %)

Elementaranalyse:

C₁₂H₁₂N₄ (M = 212.25 g/mol)

Berechnet (%): C, 67.90; H, 5.70; N, 26.40.

Gefunden (%): C, 67.69; H, 5.58; N, 26.23.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.58 (d, 2H, ³J_{H-H} = 4.8 Hz), 7.78 (s, 2H), 7.23 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.8 Hz), 2.43 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 21.06 (CH₃), 115.01, 126.86, 149.24, 149.88, 162.90.

13.10.22.1.2 (*E*)-5-Chloro-4-methyl-2-((4-methylpyridin-2-yl)diazenyl)pyridin (abpy-MeCl(5m))

Ausbeute: 0.8 g (3.2 mmol, 14 %)

Elementaranalyse:

C₁₂H₁₁ClN₄ (M = 246.70 g/mol)

Berechnet (%): C, 58.42; H, 4.49; N, 22.71.

Gefunden (%): C, 58.31; H, 4.32; N, 22.53.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.58 (s, 1H), 8.55 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.9 Hz), 7.81 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.20 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.9 Hz), 2.41 (s, 3H, CH₃), 2.39 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 20.12 (CH₃), 21.03 (CH₃), 114.97, 116.56, 127.03, 134.88, 147.44, 148.42, 149.28, 149.93, 161.23, 162.71.

13.10.22.1.3 (*E*)-2-Chloro-4-methyl-2-((4-methylpyridin-2-yl)diazenyl)pyridin (abpy-MeCl(2m))

Ausbeute: 0.6 g (2.4 mmol, 12 %)

Elementaranalyse:

C₁₂H₁₁ClN₄ (M = 246.70 g/mol)

Berechnet (%): C, 58.42; H, 4.49; N, 22.71.

Gefunden (%): C, 58.27; H, 4.28; N, 22.41.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.56 (d, 1H, ³J_{H-H} = 5.0 Hz), 7.91 (d, 1H, ³J_{H-H} = 5.0 Hz), 7.75 (s, 1H), 7.21 (d, 1H, ³J_{H-H} = 5.0 Hz), 6.80 (d, 1H, ³J_{H-H} = 5.00 Hz), 2.40 (s, 3H, CH₃), 2.32 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 21.00 (CH₃), 21.04 (CH₃), 114.99, 119.19, 123.20, 126.86, 147.20, 149.15, 149.22, 149.88, 162.88, 164.59.

13.10.22.2 (*E*)-1,2-Azobis(3-chloro-6-(4,6-dimethylpyridin)-2,4-dimethylpyridin (abpy-DiMeCl) und 2,2'-Azobis(5-chloro-4,6-dimethylpyridin) (abpy-DiMeCl₂).

Edukt: 2 g

Reaktionszeit: 30 min

Max. Temperatur: -15 °C

Laufmittel:

1. Fraktion: Dichormethan
2. Fraktion: 5 Dichlormethan : 1 Acetonitril
3. Fraktion: 3 Dichlormethan : 1 Acetonitril

Durch die Chromatographie konnten 2 Produkte isoliert werden. Die erste Fraktion stellte sich als unreaktiertes Edukt heraus. Die zweite und dritte Fraktion stellen das monochlorierte Produkt (*E*)-1,2-Azobis(3-chloro-6-(4,6-dimethylpyridin-2-yl)-2,4-dimethylpyridin dar, die dritte Fraktion das 2,2'-Azobis(5-chloro-4,6-dimethylpyridin).

13.10.22.2.1 (E)-1,2-Azobis(3-chloro-6-(4,6-dimethylpyridin-2-yl)-2,4-dimethylpyridin (abpy-DiMeCl)

Ausbeute: 0.9 g (3.3 mmol, 40 %)

Elementaranalyse:

C₁₄H₁₅ClN₄ (M = 274.75 g/mol)

Berechnet (%): C, 61.20; H, 5.50; N, 20.39.

Gefunden (%): C, 61.45; H, 5.62; N, 20.53.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 7.63 (s, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 2.75 (s, 3H, CH₃), 2.62 (s, 3H, CH₃), 2.49 (s, 3H, CH₃), 2.43 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 20.58 (CH₃), 20.75 (CH₃), 23.57 (CH₃), 24.19 (CH₃), 112.57, 113.18, 126.73, 126.74, 134.27, 147.67, 150.37, 156.46, 158.83, 163.10.

13.10.22.2.2 2,2'-Azobis(5-chloro-4,6-dimethylpyridin) (abpy-DiMeCl₂)

Ausbeute: 0.8 g (2.6 mmol, 35 %)

Elementaranalyse:

C₁₄H₁₄Cl₂N₄ (M = 309.19 g/mol)

Berechnet (%): C, 54.38; H, 4.56; N, 18.12.

Gefunden (%): C, 54.17; H, 4.72; N, 18.26.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 7.63 (s, 2H), 2.75 (s, 6H, CH₃), 2.49 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 21.09 (CH₃), 23.28 (CH₃), 113.19, 134.46, 148.46, 148.02, 156.37, 160.22.

13.10.22.3 2,2'-Azobispyrazin (abpa)

Edukt: 2 g

Reaktionszeit: 5 min

Max. Temperatur: -25 °C

Laufmittel:

1. Fraktion: Dichormethan

2. Fraktion: 2 Dichlormethan : 1 Acetonitril

Durch die Chromatographie konnte 1 Produkt isoliert werden. Die erste Fraktion stellte sich als unreaktiertes Edukt heraus. Die zweite Fraktion stellte das 2,2'-Azobispyrazin dar.

Ausbeute 1.2 g (6.4 mmol, 62 %)

Elementaranalyse:

C₈H₆N₆ (M = 186.17 g/mol)

Berechnet (%): C, 51.61; H, 3.25; N, 45.14.

Gefunden (%): C, 51.69; H, 3.13; N, 45.01.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 9.15 (d, 2H, ³J_{H-H} = 1.3 Hz), 8.79 (d, 2H, ³J_{H-H} = 2.5 Hz), 8.76 (m, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 134.25, 139.32, 142.64, 149.72.

13.10.22.4 2,2'-Azobis(1-methyl-1H-benzol/d/imidazol) (abbi)

Edukt: 1 g

Reaktionszeit: 2 min

Max. Temperatur: -30 °C

Laufmittel:

1. Fraktion: Dichormethan

2. Fraktion: 1 Acetonitril

Die Reaktionslösung färbt sich durch Eintropfen des Edukts augenblicklich schwarz. Durch die Chromatographie konnte 1 Produkt isoliert werden. Die erste schwarz-violette Fraktion konnte nicht identifiziert werden, da sie im ¹H-NMR sehr breite Signale aufweist, was auf Paramagnetismus hindeutet.

Die zweite Fraktion stellte das 2,2'-Azobis(1-methyl-1*H*-benzol[*d*]-imidazol) (abbi) dar. Der orangene Feststoff musste nochmals aus heißem Acetonitril umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0.2 g (0.69 mmol, 20 %)

Elementaranalyse:

C₁₆H₁₄N₆ (M = 290.32 g/mol)

Berechnet (%): C, 66.19; H, 4.86; N, 28.95.

Gefunden (%): C, 65.74; H, 4.54; N, 28.21.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 7.89 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.59 (m, 2H), 7.44 (m, 4H), 4.27 (s, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 29.34 (CH₃), 111.32, 116.72, 123.54, 124.29, 135.25, 141.54, 143.65.

13.10.22.5 2,2'-Azobis(5-cyanopyridin) (abpy-CN)

Edukt: 3 g

Reaktionszeit: 2 h

Max. Temperatur: + 20 °C

Laufmittel:

1 Fraktion: Dichormethan

2 Fraktion: 1 Acetonitril

Durch die Chromatographie konnte 1 Produkt isoliert werden. Die erste Fraktion stellte unreaktiertes Produkt dar. Die zweite Fraktion stellte das 2,2'-Azobis(5-cyanopyridin) (abpy-CN) dar. Der orangene Feststoff musste nochmals aus heißem Acetonitril umkristallisiert werden.

Ausbeute: 1.5 g (6.4 mmol, 51 %)

Elementaranalyse:

C₁₆H₁₄N₆ (M = 234.22 g/mol)

Berechnet (%): C, 61.54; H, 2.58; N, 35.88.

Gefunden (%): C, 61.43; H, 2.43; N, 35.73.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 9.06 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz), 8.24 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz), 8.03 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.3 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 112.62, 115.37, 140.40, 142.17, 152.17, 163.48.

13.10.22.6 2,2'-Azobis(3-trifluoromethylpyridin) (abpy-CF₃)

Edukt: 1 g

Reaktionszeit: 30 min

Max. Temperatur: 0 °C

Laufmittel:

1. Fraktion: Dichormethan

2. Fraktion: 5 Dichlormethan : 1 Acetonitril

Durch die Chromatographie konnte 1 Produkt isoliert werden. Die erste Fraktion stellte unreaktiertes Edukt dar. Die zweite Fraktion stellte das 2,2'-Azobis(3-trifluoromethyl)pyridin (abpy-CF₃) dar.

Ausbeute: 0.6 g (1.87 mmol, 44 %)

Elementaranalyse:

C₁₂H₆F₆N₄ (M = 320.19 g/mol)

Berechnet (%): C, 45.01; H, 1.89; N, 17.50.

Gefunden (%): C, 45.12; H, 1.89; N, 17.46.

¹H-NMR (d₆-Aceton, 235.36 MHz, 300K):

δ (ppm) = 9.14 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 8.4 Hz), 8.49 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz), 8.03 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz).

¹³C-NMR (d₆-Aceton, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 114.53, 124.52, 130.82, 137.19, 138.15, 147.93, 146.23.

¹⁹F-NMR (d₆-Aceton, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = -62.77.

13.10.22.7 2,2'-Azobis-(5-bromopyridin) (abpy-Br)

Edukt: 4 g

Reaktionszeit: 1 h

Max. Temperatur: 0 °C

Laufmittel:

1. Fraktion: Dichormethan
2. Fraktion: 1 Dichlormethan : 1 Acetonitril

Durch die Chromatographie konnte 1 Produkt isoliert werden. Die erste Fraktion stellte unreaktiertes Edukt dar. Die zweite Fraktion stellte das 2,2'-Azobis-(5-bromopyridin) (abpy-Br) dar.

Ausbeute: 2.2 g (6.4 mmol, 56 %)

Elementaranalyse:

C₁₀H₆Br₂N₄ (M = 341.99 g/mol)

Berechnet (%): C, 35.12; H, 1.77; N, 16.38.

Gefunden (%): C, 35.27; H, 1.64; N, 16.58.

¹H-NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.59 (s, 2H), 7.94 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.3 Hz), 7.45 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.3 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 115.14, 123.83, 138.41, 141.25, 152.39.

13.10.22.8 2,2'-Azobis-(5-chloro-3-nitropyridin) (abpy-NO₂Cl)

Edukt: 2 g

Reaktionszeit: 1 h

Max. Temperatur: 80 °C

Laufmittel:

1. Fraktion: Dichormethan
2. Fraktion: 1 Dichlormethan : 10 Acetonitril

Durch die Chromatographie konnte 1 Produkt isoliert werden. Die erste Fraktion stellte unreaktiertes Edukt dar. Die zweite Fraktion stellte das 2,2'-Azobis(5-chloro-3-nitropyridin) (abpy-NO₂Cl) dar.

Ausbeute: 0.5 g (1.5 mmol, 44 %)

Elementaranalyse:

C₁₀H₄Cl₂N₆O₄ (M = 343.08 g/mol)

Berechnet (%): C, 35.01; H, 1.18; N, 24.50.

Gefunden (%): C, 35.67; H, 1.42; N, 24.80.

¹H-NMR (d₆-Aceton, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.96 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 2.2 Hz), 8.80 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 2.2 Hz).

¹³C-NMR (d₆-Aceton, 62.90 MHz, 303 K):

δ (ppm) = 134.56, 139.74, 146.76, 151.06, 152.72.

13.10.23 [(abpy-X)M(bpy)₂](PF₆)₂ (M = Os^{II}, Ru^{II})

Allgemeine Vorschrift für die Osmiumverbindungen:

100 mg Os(bpy)₂Cl₂ (0.175 mmol) wurden mit 0.8 mmol des jeweiligen Liganden evakuiert und anschließend mit 50 mL Wasser und 10 mL Ethanol zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 10 mL einer gesättigten ethanolschen Hexafluorophosphatlösung zugegeben, das Lösungsmittel im Vakuum eingengt und anschließend 12 h bei -7 °C aufbewahrt. Nach dem Filtrieren wurde der Niederschlag in Methylenchlorid gelöst und aus Diethylether gefällt. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt.

13.10.23.1 [(abpy-Br)Os(bpy)₂](PF₆)₂

Ausbeute: 35 mg (0.03 mmol, 18 %)

Elementaranalyse:

C₃₀H₂₂Br₂F₁₂N₈OsP₂ (M = 1134.52 g/mol)

Berechnet (%): C, 31.76; H, 1.95; N, 9.88.

Gefunden (%): C, 31.32; H, 1.75; N, 9.68.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₀H₂₂Br₂F₆N₈OsP ([M + PF₆]⁺): m/z = 988.96; gefunden 988.96.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.70 (d, 1H), 8.63 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.42 (d, 1H), 8.19 (dd, 1H), 8.15 - 7.96 (m, 4H), 7.91 (d, 1H), 7.88 (dd, 1H), 7.86 (d, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.61 (ddd, 1H), 7.53 - 7.38 (m, 3H), 7.35 (d, 1H), 7.30 - 7.27 (m, 2H) 7.18 (d, 1H).

(H^{3/3'})_{abpy-Br} : 8.70, 7.69; ³J(H³H⁴) = 7.5 Hz

(H^{4/4'})_{abpy-Br} : 8.19, 7.88; ³J(H³H⁴) = 7.5 Hz, ⁴J(H⁴H⁶) = 1.3 Hz

(H^{6/6'})_{abpy-Br} : 7.91, 7.86; ⁴J(H⁶H⁴) = 1.3 Hz

(H^{3/3'})_{bpy} : 8.63, 8.50, 8.48, 8.42; ³J(H³H⁴) = 7.5 Hz

(H^{4/4'})_{bpy} : 8.15 – 7.96

(H^{5/5'})_{bpy} : 7.61, 7.53 – 7.38; ³J(H⁵H⁶) = 7.5, ³J(H⁵H⁴) = 7.5, ⁴J(H⁴H⁶) = 1.3 Hz

(H^{6/6'})_{bpy} : 7.35, 7.30 – 7.27, 7.18; ³J(H⁶H⁵) = 7.5 Hz.

13.10.23.2 [(abpy-CF₃)Os(bpy)₂](PF₆)₂

Ausbeute: 50 mg (0.04 mmol, 26 %)

Elementaranalyse:

C₃₂H₂₂F₁₈N₈OsP₂ (M = 1112.72 g/mol)

Berechnet (%): C, 34.54; H, 1.99; N, 10.07.

Gefunden (%): C, 34.12; H, 2.14; N, 9.94.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₂H₂₂Br₂F₁₂N₈OsP ([M + PF₆]⁺): m/z = 969.11; gefunden 969.11.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 9.01 (d, 1H), 8.66 (d, 1H), 8.51 (d, 2H), 8.45 (d, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.25 (dd, 1H), 8.18 (ddd, 1H), 8.11 (ddd, 1H), 8.06 (dd, 1H), 7.95 (ddd, 1H), 7.93 (d, 1H), 7.89 (ddd, 1H), 7.67 (ddd, 1H), 7.48 – 7.43 (m, 2H), 7.45 (d, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.29 (ddd, 1H), 7.17 (d, 1H), 7.13 (d, 1H).

(H^{3/3'})_{abpy-CF} : 9.01, 7.93; ³J(H³H⁴) = 8.0 Hz

(H^{4/4'})_{abpy-CF} : 8.25, 8.06; ³J(H³H⁴) = 8.0 Hz, ⁴J(H⁶H⁴) = 1.3 Hz

(H^{5/5'})_{abpy-CF} : 8.37, 8.28; ³J(H⁵H⁴) = 8.0 Hz

(H^{3/3'})_{bpy} : 8.66, 8.51, 8.45; ³J(H³H⁴) = 8.2 Hz

(H^{4/4'})_{bpy} : 8.18, 8.11, 7.95, 7.89; ³J(H⁴H⁵) = 8.2, ³J(H⁴H³) = 8.2, ⁴J(H⁴H³) = 1.3 Hz

(H^{5/5'})_{bpy} : 7.67, 7.48 – 7.43, 7.29; ³J(H⁵H⁶) = 8.2, ³J(H⁵H⁴) = 8.2, ⁴J(H⁴H⁶) = 1.3 Hz

(H^{6/6'})_{bpy} : 7.45, 7.34, 7.17, 7.13; ³J(H⁶H⁵) = 8.2 Hz.

¹⁹F-NMR (d₆-CD₂Cl₂, 235.36 MHz, 300K):

δ (ppm) = -70.34, -73.35.

13.10.23.3 [(abpy-Cl)Os(bpy)₂](PF₆)₂

Ausbeute: 65 mg (0.06 mmol, 36 %)

Elementaranalyse:

C₃₀H₂₂Cl₂F₁₂N₈OsP₂ (M = 1045.61 g/mol)

Berechnet (%): C, 34.46; H, 2.12; N, 10.72.

Gefunden (%): C, 34.31; H, 2.28; N, 10.32.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₀H₂₂Cl₂F₆N₈OsP ([M + PF₆]⁺): m/z = 901.06; gefunden 901.06.

¹H-NMR (CD₃CN, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 9.74 (d, ³J_{H-H} = 5.7 Hz, 1H), 9.38 (d, ³J_{H-H} = 5.7 Hz, 1H), 8.60 – 8.50 (m, 3H), 8.45 – 8.40 (m, 2H), 8.16 – 7.94 (m, 6H), 7.92 – 7.86 (m, 2H), 7.78 – 7.65 (m, 3H), 7.48 – 7.38 (m, 2H), 7.36 – 7.21 (m, 3H).

Die genaue Zuordnung der Protonensignale kann hier aufgrund einer sehr starken Überlappung der Signale nicht durchgeführt werden.

13.10.23.4 [(abpy-Me)Os(bpy)₂](PF₆)₂

Ausbeute 45 mg (0.04 mmol, 25 %)

Elementaranalyse:

C₃₀H₂₂Cl₂F₁₂N₈OsP₂ (M = 1045.61 g/mol)

Berechnet (%): C, 34.46; H, 2.12; N, 10.72.

Gefunden (%): C, 34.31; H, 2.28; N, 10.32.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₀H₂₂Cl₂F₆N₈OsP ([M + PF₆]⁺): m/z = 901.06; gefunden 901.06.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.64 (s, 1H), 8.60, (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.42 (d, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.15 (ddd, 1H), 8.04 (ddd, 2H), 7.85 (ddd, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.50 (m, 2H), 7.47 (s, 1H), 7.42 (d, 2H), 7.33 (m, 2H), 7.16 (d, 1H), 7.02 (d, 1H), 3.02 (s, 3H), 2.38 (s, 3H).

(H^{3/3'})_{abpy-Me} : 8.64, 7.47

(H^{5/5'})_{abpy-Me} : 7.72, 7.66; ³J(H⁵H⁶) = 7.6 Hz,

(H^{6/6'})_{abpy-Me}; 7.75, 7.55, ³J(H⁵H⁶) = 7.6 Hz

(H^{3/3'})_{bpy} : 8.60, 8.48, 8.42, 8.32; ³J(H³H⁴) = 8.1 Hz

(H^{4/4'})_{bpy} : 8.15, 8.04, 7.85; ³J(H⁴H⁵) = 7.9, ³J(H⁴H³) = 8.1, ⁴J(H⁴H⁶) = 1.3 Hz

(H^{5/5'})_{bpy} : 7.50, 7.33;

(H^{6/6'})_{bpy} : 7.02, 7.16, 7.42; ³J(H⁶H⁵) = 6.8 Hz.

13.10.23.5 [(abbi)Os(bpy)₂](PF₆)₂

Ausbeute: 30 mg (0.03 mmol, 16 %)

Elementaranalyse:

C₃₆H₃₀F₁₂N₁₀OsP₂ (M = 1081.85 g/mol)

Berechnet (%): C, 39.93; H, 2.79; N, 12.94.

Gefunden (%): C, 39.21; H, 2.41; N, 13.32.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₆H₃₀F₆N₁₀OsP ([M + PF₆]⁺): m/z = 939.19; gefunden 939.19.

¹H-NMR (CD₃CN, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.70 (d, 1H), 8.56 – 8.38 (m, 3H), 8.20 (ddd, 1H), 8.12 (ddd, 1H), 7.93 – 7.82 (m, 2H), 7.79 (d, 1H), 7.66 (ddd, 1H), 7.58 (ddd, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.44 (ddd, 1H), 7.38 (ddd, 1H), 7.34 (m, 4H), 7.30 (d, 1H), 7.27 (dd, 1H), 7.23 (d, 2H), 7.17 (d, 1H), 7.10 (dd, 1H), 4.62 (s, 3H), 3.92 (s, 3H).

(H^{3/3'})_{abbi} : 7.79, 7.50; ³J(H³H⁴) = 8.2 Hz

(H^{4/4'})_{abbi} : 7.34

(H^{5/5'})_{abbi} : 7.34

(H^{6/6'})_{abbi} : 7.27, 7.10; ³J(H⁶H⁵) = 8.2 Hz, ⁴J(H⁴H⁶) = 1.2 Hz

(H^{3/3'})_{bpy} : 8.70, 8.56 – 8.38; ³J(H³H⁴) = 7.9 Hz

(H^{4/4'})_{bpy} : 8.20, 8.12, 7.93 – 7.75; ³J(H⁴H⁵) = 8.0, ³J(H⁴H³) = 7.9, ⁴J(H⁴H⁶) = 1.5 Hz

(H^{5/5'})_{bpy} : 7.66, 7.58, 7.44, 7.38; (H⁴H⁵) = 8.0, ³J(H⁵H⁶) = 7.9, ⁴J(H⁵H³) = 1.5 Hz

(H^{6/6'})_{bpy} : 7.30, 7.23, 7.17; ³J(H⁶H⁵) = 7.9 Hz.

Allgemeine Vorschrift für die Rutheniumverbindungen:

100 mg Ru(bpy)₂Cl₂ x 2 H₂O (0.192 mmol) wurden mit 0.8 mmol des jeweiligen Liganden evakuiert und anschließend mit 50 mL Wasser und 10 mL Ethanol sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem

Erkalten wurden 10 mL einer gesättigten ethanolischen Hexafluorophosphatlösung zugegeben, das Lösungsmittel im Vakuum eingeengt und anschließend 12 h bei -7 °C aufbewahrt. Nach dem Filtrieren wurde der Niederschlag in Methylenchlorid gelöst und aus Diethylether gefällt. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt.

13.10.23.6 [(abpy-CF₃)Ru(bpy)₂](PF₆)₂

Ausbeute: 100 mg (0.10 mmol, 51 %)

Elementaranalyse:

C₃₂H₂₂F₁₈N₈RuP₂ (M = 1023.56 g/mol)

Berechnet (%): C, 37.55; H, 2.17; N, 10.95.

Gefunden (%): C, 37.63; H, 2.19; N, 11.12.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₂H₂₂F₁₂N₈RuP ([M + PF₆]⁺): m/z = 879.06; gefunden 879.06.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 9.06 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.44 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.27 – 8.15 (m, 4H), 8.23 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 7.99 (ddd, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.62 (ddd, 1H), 7.50 (ddd, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.27 (d, 2H).

(H^{3/3'})_{abpy-CF} : 9.06, 7.85; ³J(H³H⁴) = 8.3 Hz

(H^{4/4'})_{abpy-CF} : 8.56, 7.92; ³J(H³H⁴) = 8.3 Hz,

(H^{5/5'})_{abpy-CF} : 8.23, 8.12; ³J(H⁵H⁴) = 8.3 Hz

(H^{3/3'})_{bpy} : 8.61, 8.55, 8.44, 8.30; ³J(H³H⁴) = 8.0 Hz

(H^{4/4'})_{bpy} : 8.27 – 8.15

(H^{5/5'})_{bpy} : 7.99, 7.62, 7.50; ³J(H⁵H⁶) = 8.0, ³J(H⁵H⁴) = 7.6, ⁴J(H⁴H⁶) = 1.5 Hz

(H^{6/6'})_{bpy} : 7.58, 7.38, 7.27; ³J(H⁶H⁵) = 8.0 Hz

13.10.23.7 [(abpy-Br)Ru(bpy)₂](PF₆)₂

Ausbeute: 130 mg (0.12 mmol, 65 %)

Elementaranalyse:

C₃₀H₂₂Br₂F₁₂N₈RuP₂ (M = 1045.46 g/mol)

Berechnet (%): C, 34.47; H, 2.12; N, 10.72.

Gefunden (%): C, 34.65; H, 2.23; N, 11.02.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₀H₂₂Br₂F₆N₈RuP ([M + PF₆]⁺): m/z = 898.90; gefunden 898.90.

¹H-NMR (CH₃CN, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.75 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.44 (d, 1H), 8.40 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.26 – 8.14 (m, 2H), 8.16 (d, 1H), 8.08 (ddd, 2H), 8.05 – 7.94 (m, 2H), 7.85 (ddd, 1H), 7.78 (ddd, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.32 (d, 1H).

(H^{3/3'})_{abpy-Br} : 8.75, 7.70; ³J(H³H⁴) = 8.7 Hz

(H^{4/4'})_{abpy-Br} : 8.44, 8.16, ; ³J(H³H⁴) = 8.7 Hz,

(H^{6/6'})_{abpy-Br} : 8.28, 7.56; ⁴J(H⁶H⁴) = 1 Hz

(H^{3/3'})_{bpy} : 8.59, 8.53, 8.40, 8.31; ³J(H³H⁴) = 8.0 Hz

(H^{4/4'})_{bpy} : 8.26 – 8.14, 8.08; ³J(H⁴H⁵) = 9.2, ³J(H³H⁴) = 8.0, ⁴J(H⁴H⁶) = 1.5 Hz

(H^{5/5'})_{bpy} : 8.05 – 7.94, 7.85, 7.78; ³J(H⁵H⁶) = 8.4, ³J(H⁵H⁴) = 9.2, ⁴J(H³H⁵) = 1.2 Hz

(H^{6/6'})_{bpy} : 7.48, 7.46, 7.42, 7.32; ³J(H⁶H⁵) = 8.4 Hz.

13.10.24 [[Os(cym)Cl]₂(μ-abpy-Me)]PF₆

100 mg [(cym)Os(Cl)]₂ (0.125 mmol) wurden mit 13.5 mg abpy-Me (0.0625 mmol) evakuiert und im Anschluss mit 35 mL Methanol versetzt. Die Lösung wurde 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Das Volumen der Lösung wurde im Vakuum auf 10 mL verringert, die Lösung mit 10 mL einer gesättigten methanolischen Tetrabutylammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt und über Nacht bei -7 °C aufbewahrt. Der entstandene dunkelbraune Niederschlag wurde mit Methanol und Diethylether gewaschen und aus Acetonitril und Diethylether gefällt. Es wurde 80 mg Feststoff erhalten (Ausbeute 0.07 mmol, 60 %).

Elementaranalyse:

C₃₂H₄₀Cl₂F₆N₄Os₂P (M = 1077.02 g/mol)

Berechnet (%): C, 35.69; H, 3.74; N, 5.20.

Gefunden (%): C, 35.21; H, 3.92; N, 5.45.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₂H₄₀Cl₂N₄Os₂ ([M]⁺): m/z = 934.19; gefunden 934.19.

13.10.25 [[Os(cym)Cl]₂(μ-abpy-Me)](PF₆)₂

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung aus 20 mg [[Os(cym)Cl]₂(μ-abpy-Me)]PF₆ in 10 mL Acetonitril wurde im Argonstrom mit 10 mg NOPF₆ (0.085 mmol) versetzt und eine Stunde gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL Ethanol / Aceton (1:1) aufgenommen und 10 mL einer gesättigten Tetrabutylammoniumhexafluorophosphatlösung wurden zugegeben. Der entstandene grüne Niederschlag wurde filtriert und mit 3 x 30 mL Diethylether gewaschen.

Elementaranalyse:

C₃₂H₄₀Cl₂F₆N₄Os₂P (M = 1221.98 g/mol)

Berechnet (%): C, 31.45; H, 3.30; N, 4.58.

Gefunden (%): C, 31.69; H, 3.12; N, 4.35.

¹H-NMR (CH₃CN, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.82 (d, ³J = 7.6 Hz, H^{6/6'}, 2H), 8.43 (s, H^{3/3'}, 2H), 7.95 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, H^{5/5'}, 2H), 6.55 (d, ³J = 6.3 Hz, 2H), 6.42 (d, ³J = 6.3 Hz, 2H), 6.32 (d, ³J = 6.3 Hz, 2H), 6.13 (d, ³J = 6.3 Hz, 2H), 3.08 (sp, (H) CH_{isop.}, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.34 (s, 6H), 1.53 (d, ³J = 7.1 Hz, (CH₃)₂CH_{isop.}, 12H).

13.10.26 [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abpy-Me)]PF₆

100 mg [(hmb)Os(Cl)]₂ (0.12 mmol) wurden mit 12.5 mg abpy-Me (0.06 mmol) evakuiert und im Anschluss mit 25 mL Methanol versetzt. Die Lösung wurde 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Das Volumen der Lösung wurde im Vakuum auf 10 mL verringert, die Lösung mit 10 mL einer gesättigten methanolischen Tetrabutylammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt und über Nacht bei -7°C aufbewahrt. Der entstandene rotbraune Niederschlag wurde mit Methanol und Diethylether gewaschen und aus Acetonitril und Diethylether umkristallisiert. Es wurde 75 mg Feststoff erhalten (Ausbeute 0.07 mmol, 55 %).

Elementaranalyse:

C₃₆H₄₈Cl₂F₆N₄Os₂P (M = 1133.12 g/mol)

Berechnet (%): C, 38.16; H, 4.27; N, 4.94.

Gefunden (%): C, 38.54; H, 4.36; N, 5.26.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₆H₄₈Cl₂N₄Os₂ ([M]⁺): m/z = 990.25; gefunden 990.25.

13.10.27 [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abpy-Me)](PF₆)₂

Eine auf 0°C gekühlte Lösung aus 20 mg [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abpy-Me)]PF₆ in 10 mL Acetonitril wurde im Argonstrom mit 10 mg NOPF₆ (0.085 mmol) versetzt und eine Stunde gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL Ethanol / Aceton (1:1) aufgenommen und es wurden 10 mL einer gesättigten Tetrabutylammoniumhexafluorophosphatlösung zugegeben. Der entstandene grüne Niederschlag wurde filtriert und mit 3 x 30 mL Diethylether gewaschen.

Elementaranalyse:

C₃₂H₄₀Cl₂F₆N₄Os₂P (M = 1077.02 g/mol)

Berechnet (%): C, 31.45; H, 3.30; N, 4.58.

Gefunden (%): C, 31.69; H, 3.12; N, 4.35.

¹H-NMR (CH₃CN, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.45 (d, ³J = 7.9 Hz, H^{6/6'}, 2H), 8.36 (s, H^{3/3'}, 2H), 7.82 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H^{5/5'}, 2H), 2.65 (s, 6H), 2.48 (s, 6H).

13.10.28 [[Os(cym)Cl]₂(μ-abcp)]PF₆

100 mg [(cym)Os(Cl)]₂ (0.125 mmol) wurden mit 15.8 mg abcp (0.0625 mmol) evakuiert und im Anschluss mit 30 mL Methanol versetzt. Die Lösung wurde 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Das Volumen der Lösung wurde im Vakuum auf 10 mL verringert, mit 10 mL einer gesättigten methanolischen Tetrabutylammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt und über Nacht bei -7°C aufbewahrt. Der entstandene schwarzbraune Niederschlag wurde mit Methanol und Diethylether gewaschen und aus Acetonitril und Diethylether umkristallisiert. Es wurde 100 mg Feststoff erhalten (Ausbeute 0.09 mmol, 71 %).

Elementaranalyse:

C₃₀H₃₄Cl₄F₆N₆Os₂P (M = 1121.83 g/mol)

Berechnet (%): C, 30.03; H, 2.88; N, 7.50.

Gefunden (%): C, 29.87; H, 3.12; N, 7.65.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₀H₃₄Cl₄N₆Os₂ ([M]⁺): m/z = 976.07; gefunden 976.07.

13.10.29 [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abcp)]PF₆

100 mg [(hmb)Os(Cl)]₂ (0.12 mmol) wurden mit 15.2 mg abcp (0.06 mmol) evakuiert und im Anschluss mit 30 mL Methanol versetzt. Die Lösung wurde 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Das Volumen der Lösung wurde im Vakuum auf 10 mL verringert, mit 10 mL einer gesättigten methanolischen Tetrabutylammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt und über Nacht bei -7°C aufbewahrt. Der entstandene schwarzbraune Niederschlag wurde mit Methanol und Diethylether gewaschen und aus Acetonitril und Diethylether umkristallisiert. Es wurde 60 mg Feststoff erhalten (Ausbeute 0.05 mmol, 43 %).

Elementaranalyse:

C₃₂H₄₀Cl₄F₆N₆Os₂P (M = 1175.94 g/mol)

Berechnet (%): C, 37.28; H, 3.91; N, 8.15.

Gefunden (%): C, 37.43; H, 3.96; N, 8.21.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₂H₄₀Cl₄N₆Os₂ ([M]⁺): m/z = 1032.13; gefunden 1032.13.

13.10.30 [[Os(cym)(CH₃CN)]₂(μ-abpy-CN)](PF₆)₂

100 mg [(cym)Os(Cl)]₂ (0.125 mmol) wurden mit 14.6 mg abpy-CN (0.0625 mmol) evakuiert und im Anschluss mit 30 mL Acetonitril versetzt. Die Lösung wurde 14 Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL Methanol gelöst und mit 10 mL einer gesättigten methanolischen Tetrabutylammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt und über Nacht bei -7°C aufbewahrt. Der entstandene gelbbraune Niederschlag wurde mit Diethylether gewaschen und aus Acetonitril und Diethylether gefällt. Es wurde 60 mg Feststoff erhalten (Ausbeute 0.05 mmol, 38 %).

Elementaranalyse:

C₃₆H₄₀F₁₂N₈Os₂P₂ (M = 1255.14 g/mol)

Berechnet (%): C, 34.45; H, 3.21; N, 8.93.

Gefunden (%): C, 34.79; H, 3.32; N, 8.29.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₃₆H₄₀F₁₂N₈Os₂P₂ ([M + PF₆]⁺): m/z = 1113.22; gefunden 1113.22.

¹H-NMR (CH₃CN, 250.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.50 (d, ⁴J = 1.7 Hz, *H*^{3/3'}, 2H), 7.33 (dd, ³J = 9.5 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, *H*^{5/5'}, 2H), 6.69 (d, ³J = 9.5 Hz, *H*^{6/6'}, 2H), 6.07 (d, ³J = 6.0 Hz, 4H), 5.96 (d, ³J = 6.0 Hz, 4H), 2.45 (sp, (H) *CH*_{isop.}, 2H), 2.37 (s, 6H), 2.25 (s, CH₃CN, 6H), 1.08 (d, ³J = 6.9 Hz, (CH₃)₂CH_{isop.}, 12H).

13.10.31 [[Os(bpy)₂]₂(μ-boppz)](PF₆)₂

100 mg Os(bpy)₂Cl₂ (0.175 mmol) wurden mit 23 mg 3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5-dihydropyrazin (H₂boppz) (0.087 mmol) und 20 mg Natriumhydroxid (0.5 mmol) zusammen evakuiert und mit 50 mL Wasser/Ethanol (5 : 1) versetzt. Die Suspension wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen wurden 250 mg KPF₆ in 20 mL Wasser zugesetzt und die Reaktionsmischung über Nacht bei -7°C aufbewahrt. Der entstandene dunkelgrüne Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Anschließend wurde in Acetonitril gelöst, von Unlöslichem abfiltriert und aus Diethylether gefällt.

Elementaranalyse:

C₅₆H₄₂F₁₂N₁₀Os₂P₂ (M = 1557.39 g/mol)

Berechnet (%): C, 43.19; H, 2.72; N, 8.99.

Gefunden (%): C, 43.71; H, 2.31; N, 8.53.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₅₆H₄₂F₆N₁₀Os₂P ([M + PF₆]⁺): m/z = 1415.24; gefunden 1415.24.

¹H-NMR (CH₃CN, 400.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.86 (d, 2H), 8.62 (d, 2H), 8.53 (d, 2H), 8.40 (d, 2H), 8.30 (d, 2H), 8.28 (d, 2H), 7.94 (d, 2H), 7.88 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.63 – 7.54 (m, 4H), 7.50 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 7.17 (m, 2H), 7.10 – 7.00 (m, 4H), 6.85 (dd, 2H), 6.67 (s, 2H), 6.28 (d, 2H), 6.20 (dd, 2H), 6.03 (d, 2H).

(*H*^{3/3'})_{boppz} : 6.03; ³J(*H*³*H*⁴) = 8.4 Hz

(*H*^{4/4'})_{boppz} : 6.85; ³J(*H*³*H*⁴) = 8.4 Hz, ³J(*H*⁴*H*⁵) = 7.6 Hz

(*H*^{5/5'})_{boppz} : 6.20; ³J(*H*⁴*H*⁵) = 7.6 Hz, ³J(*H*⁵*H*⁶) = 7.2 Hz

(*H*^{6/6'})_{boppz} : 6.28; ³J(*H*⁶*H*⁵) = 7.2 Hz

(*H*^{2''/5''})_{boppz} : 6.67

(*H*^{3/3'})_{bpy} : 8.86, 8.62, 8.53, 8.40; ³J(*H*³*H*⁴) = 8.2 Hz

(*H*^{4/4'})_{bpy} : 7.88, 7.63 – 7.54, 7.21; ³J(*H*³*H*⁴) = 8.2, ³J(*H*⁴*H*⁵) = 7.2 Hz

(*H*^{5/5'})_{bpy} : 7.50, 7.17, 7.10 – 7.00

(H^{6/6'})_{bpy} : 8.30, 8.28, 7.94, 7.80; ³J(H⁶H⁵) = 8.0 Hz.

13.10.32 [[Os(bpy)₂]₂(μ-boptz)](PF₆)₂

100 mg Os(bpy)₂Cl₂ (0.175 mmol) wurden mit 23 mg 3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4,5-tetrazin (H₂boptz) (0.087 mmol) und 20 mg Natriumhydroxid (0.5 mmol) zusammen evakuiert und mit 50 mL Wasser/Ethanol (5 : 1) versetzt. Die Suspension wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen wurden 250 mg KPF₆ in 20 mL Wasser zugesetzt und die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei -7°C aufbewahrt. Der entstandene dunkelgrüne Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Anschließend wurde in Acetonitril gelöst, von Unlöslichem abfiltriert und mit Diethylether umkristallisiert.

Elementaranalyse:

C₅₆H₄₀F₁₂N₁₂Os₂P₂ (M = 1559.36 g/mol)

Berechnet (%): C, 45.86; H, 2.85; N, 10.78.

Gefunden (%): C, 45.33; H, 3.24; N, 11.24.

Massenspektrometrie:

MS (ESI): Berechnet für C₅₆H₄₀F₆N₁₂Os₂P ([M + PF₆]⁺): m/z = 1417.23; gefunden 1417.23.

¹H-NMR (CH₃CN, 400.13 MHz, 300K):

δ (ppm) = 8.81 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 8.77 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H), 8.63 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H), 8.57 – 8.39 (m, 7H), 8.27 (dd, ³J = 8.4, 7.6 Hz, 1H), 8.12 (dd, ³J = 8.4, 7.6 Hz, 1H), 8.04 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H), 7.78 – 7.55 (m, 8H), 7.49 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H), 7.40 (dd, ³J = 8.0, 7.6 Hz, 2H), 7.29 (dd, ³J = 8.0, 7.6 Hz, 2H), 7.26 – 7.12 (m, 5H), 7.03 (dd, ³J = 8.0, 7.6 Hz, 1H), 6.95 (dd, ³J = 8.4, 8.0 Hz, 2H), 6.55 (d, 7.6 Hz, 1H), 6.42 (d, 7.6 Hz, 1H), 6.18 – 6.10 (m, 2H), 6.08 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H).

(H^{3/3'})_{boptz} : 6.08; ³J(H³H⁴) = 8.0 Hz

(H^{4/4'})_{boptz} : 7.03, 6.95; ³J(H⁴H⁵) = 8.4 Hz, ³J(H⁵H⁶) = 7.6 Hz;

(H^{5/5'})_{boptz} : 6.18 – 6.10

(H^{6/6'})_{boptz} : 6.42, 6.55; ³J(H⁶H⁵) = 7.6 Hz

Eine eindeutige Zuordnung der Bipyridinprotonen ist aufgrund der Komplexität, sowie fehlender Angaben in der Literatur für [[Ru(bpy)₂]₂(μ-boptz)](PF₆)₂ nicht möglich. Von der chemischen Verschiebung lässt sich eventuell wie bei den bisher beschriebenen Verbindungen δ = (H³) > (H⁴) = (H⁶) > (H⁵) eine grobe Einteilung machen.

7.03 (dd, ³J = 8.0, 7.6 Hz, 1H), 6.95 (dd, ³J = 8.4, 8.0 Hz, 2H), 6.55 (d, 7.6 Hz, 1H), 6.42 (d, 7.6 Hz, 1H), 6.18 – 6.10 (m, 2H), 6.08 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H).

$$(\text{H}^{3/3'})_{\text{boptz}} : 6.08; {}^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^4) = 8.0 \text{ Hz}$$

$$(\text{H}^{4/4'})_{\text{boptz}} : 7.03, 6.95; {}^3\text{J}(\text{H}^4\text{H}^5) = 8.4 \text{ Hz}, {}^3\text{J}(\text{H}^5\text{H}^6) = 7.6 \text{ Hz};$$

$$(\text{H}^{5/5'})_{\text{boptz}} : 6.18 - 6.10$$

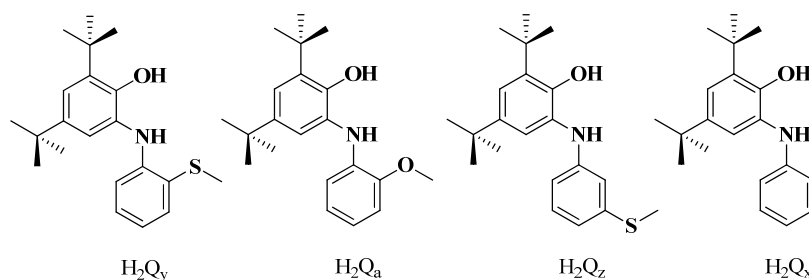
$$(\text{H}^{6/6'})_{\text{boptz}} : 6.42, 6.55; {}^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^5) = 7.6 \text{ Hz}$$

Eine eindeutige Zuordnung der Bipyridinprotonen ist aufgrund der Komplexität, sowie fehlender Angaben in der Literatur für $[[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})](\text{PF}_6)_2$ nicht möglich. Von der chemischen Verschiebung lässt sich eventuell wie bei den bisher beschriebenen Verbindungen $\delta = (\text{H}^3) > (\text{H}^4) = (\text{H}^6) > (\text{H}^5)$ eine grobe Einteilung machen.

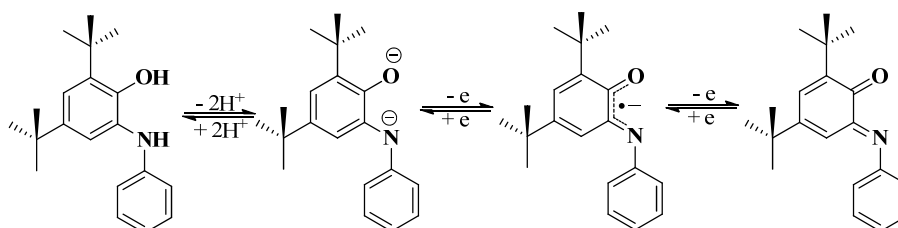
Kapitel 14

14.1 Zusammenfassung

In den ersten Kapiteln dieser Arbeit werden Übergangsmetallkomplexe mit den deprotonierten Formen der in Schema 14.1 abgebildeten Precursoren beschrieben. Nach Deprotonierung sind diese in 2'- oder 3'-Position mit einer zusätzlichen Donorfunktion modifizierten Amidophenolate befähigt, bi- oder tridentat an ein Übergangsmetall koordiniert zu werden. Für vierfach koordinierte Komplexverbindungen mit zweifacher *N,O*-Koordination am Zentralmetall kann hierbei eine mögliche zusätzliche Wechselwirkung mit der „zweiten“ Koordinationssphäre, in den konkreten Fällen Methylthioether (Q_y , Q_z) oder Methylether (Q_a), untersucht werden. Bei höher koordinierenden Metallkationen können so Bischinonverbindungen erhalten werden, bei denen der Substituent in 2'-Position als redoxinaktiver Donor fungiert und somit die Rolle eines stark koordinierenden Lösungsmittelmoleküls übernimmt.



Schema 14.1 In der Dissertation eingesetzte Chinonprecursoren und die verwendeten Abkürzungen.



Schema 14.2 *o*-Aminophenolat nach Deprotonierung und Oxidation: *o*-Amidophenolat, *o*-Iminosemichinonat, *o*-Iminoquinon.

Das von Ye et al. beschriebene $[Cu(Q_y)_2]$, bei dem eine zusätzliche Wechselwirkung des Schwefelatoms in 2'-Position mit dem Kupfer(II)zentrum (3.2 \AA) vorliegt, zeigt eine Verdrillung um 32° . Das 3-Spin-System $[(Q_y^{\cdot-})Cu^{II}(Q_y^{\cdot-})]$ weist aufgrund der ungewöhnlichen $[4+1]$ Koordination ein unerwartetes ESR-Signal für einen am Liganden lokalisierten Spin. In Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit werden die Kupfer(II)komplexe $[Cu(Q_a)_2]$ und $[Cu(Q_z)_2]$ hinsichtlich eines möglichen Einflusses des zusätzlichen intramolekularen Donors auf die Struktur sowie die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften beschrieben. Hierbei wurden für die neutralen Verbindungen keine Wechselwirkungen des Kupferzentrums mit den Sauerstoffatomen der Methylether in 2'-Position sowie den Schwefelatomen der Methylthioether in 3'-Position festgestellt. Wie für $[Cu(Q_x)_2]$ beschrieben, wird hier ein ESR-Signal für einen kupferzentrierten Spin erhalten, die Molekülstrukturen zeigen keine Abweichung von der planaren Anordnung. Unterschiede zu

den bekannten Verbindungen sind erst bei den elektrochemisch (Zyklovoltammogramm) erzeugten Dikationen $[\text{Cu}(\text{Q}^0)_2]^{2+}$ ($\text{Q} = \text{Q}_a, \text{Q}_z$) zu beobachten. Die zweite Oxidation scheint in diesen Fällen nicht reversibel zu sein, was möglicherweise durch Koordinationswechsel im Zusammenhang mit den intramolekular vorhandenen „freien“ Donoren erklärt werden kann.

In Kapitel 3 werden die *N,O*-koordinierten planaren Nickel(II)-Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Q})_2]$ ($\text{Q} = \text{Q}_a, \text{Q}_z$) beschrieben. Die isolierten neutralen Verbindungen der allgemeinen Form $[(\text{Q}^\cdot)\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Q}^\cdot)]$ zeigen keinen erkennbaren Einfluss der „zweiten“ Koordinationssphäre. Erst durch Oxidation kann ein Einfluss der intramolekularen Donoren ausgemacht werden. $[\text{Ni}(\text{Q}_z)_2]$ zeigt ein dem $[\text{Ni}(\text{Q}_x)_2]$ ähnliches elektrochemisches Verhalten. Die für diese Verbindungen übliche Zweielektronenoxidation scheint nach einem ECE-Mechanismus zu verlaufen. Wie Ye berichtete, zeigt $[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]$ bei Vorschubgeschwindigkeiten um 100 mV/s eine Separation der Zweielektronenwelle, die eine hohe Geschwindigkeitskonstante des chemischen Schrittes vermuten läßt. $[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]$ hingegen zeigt kaum eine Veränderung des Peakpotentialabstandes der Zweielektronenoxidation durch Variation der Vorschubgeschwindigkeiten. Dies spricht gegen das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen den beiden Elektronentransferprozessen. Erst im Anschluss an die zweite Oxidation kann, wie durch Tieftemperaturzyklovoltammogramme (-40°C in Dichlormethan) gezeigt wurde, ein chemischer Schritt stattfinden. Somit liegt vermutlich ein EEC-Mechanismus des Zweielektronentransfers vor. Die unterschiedlichen Mechanismen können ebenfalls durch die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie nachgewiesen werden. So konnte für $[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]$ die Zweielektronenoxidation in der OTTLE^[64]-Zelle in zwei Einzelschritte separiert und dabei im NIR bei 1950 nm eine LLIVCT-Absorption für $[(\text{Q}_a^0)\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Q}_a^\cdot)]$ beobachtet werden.

Kapitel 4 beschreibt Bis-Ligand-Cobaltkomplexe und ihr Elektronentransferverhalten. Es wurden die drei Verbindungen $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$, $[\text{Co}(\text{Q}_a)_2]$ und $[\text{Co}(\text{Q}_z)_2]$, durch Reaktion von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit dem jeweiligen deprotonierten Liganden in Acetonitril isoliert. Elektrochemisch und durch die X-Band-ESR-Spektroskopie können Unterschiede zwischen den Verbindungen aufgrund der verschiedenen Substitutionsmuster der Liganden festgestellt werden. Form und Lage der Redoxwellen unterscheiden sich bei $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$ maßgeblich von denen des $[\text{Co}(\text{Q}_a)_2]$ und $[\text{Co}(\text{Q}_z)_2]$. Desweiteren wird bei Raumtemperatur und 110 K für $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$ ein ESR-Signal für einen auf einem Liganden lokalisierten Spin, mit geringer Anisotropie beobachtet. Für $[\text{Co}(\text{Q}_a)_2]$ und $[\text{Co}(\text{Q}_z)_2]$ wurden ESR-Signale mit hohem metallanteil im SOMO registriert. Somit kann hier von unterschiedlichen Koordinationsumgebungen des Cobalts ausgegangen werden. Für das $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$ konnte mit Hilfe der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie eine dritte reversible Oxidation, die sich außerhalb des im ZV detektierbaren Lösungsmittelfensters befindet, festgestellt werden.

Kapitel 5 beschreibt planare Verbindungen des Platins und Palladiums der Form $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Q})_2]$ ($\text{Q} = \text{Q}_a, \text{Q}_y$ und Q_z). Die zweifach *N,O*-koordinierten Verbindungen $[\text{Pd}(\text{Q}_a)_2]$ und $[\text{Pd}(\text{Q}_z)_2]$ können aus dem Metall(II)chlorid an Luft synthetisiert werden. Die Verbindungen $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$ und $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$ müssen jedoch durch kinetische Reaktionsführung mittels Komproportionierung aus Metall(IV)chlorid und Catechol unter Schutzgasbedingungen dargestellt werden. Ansonsten bilden sich die thermodynamisch stabilen, *N,S*-

koordinierten Produkte $[M^{II}(Q_y^{N,S})_2]$ ($M = Pd, Pt$). Während sich $[Pd(Q_a)_2]$ und $[Pd(Q_z)_2]$ kaum von dem bekannten $[Pd(Q_x)_2]$ unterscheiden, zeigen $[Pd(Q_y)_2]$ und $[Pt(Q_y)_2]$ in den monokationischen Formen $[M^{II}(Q_y)_2]^+$ maßgebliche Abweichungen. Wie durch die Zyklovoltammetrie gezeigt werden kann, verläuft die erste Oxidation zumindest elektrochemisch nicht reversibel. Die Re-Reduktionswelle zeigt sich bei beiden Verbindungen ($[Pd(Q_y)_2]$ und $[Pt(Q_y)_2]$) bei stärker negativem Potential ($\Delta E([Pd(Q_y)_2]) = 300$ mV und $\Delta E([Pt(Q_y)_2]) = 400$ mV), als es für elektrochemisch reversible Prozesse zu erwarten wäre. Die monokationischen Spezies konnten durch UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie und X-Band-ESR-Spektroskopie untersucht werden. Dabei wurden von den bekannten Verbindungen $[M^{II}(Q_x)_2]^+$ ($M = Pd, Pt$) stark abweichende Spektren erhalten. So zeigen die UV/Vis/NIR-Spektren des $[Pd(Q_y)_2]^+$ und $[Pt(Q_y)_2]^+$ unter anderem keine LLIVCT-Absorption bei $\lambda_{max} \approx 2000$ nm. Das Ausgangsspektrum kann in der OTTLE^[64]-Zelle wiedergewonnen werden, was eine zumindest chemische Reversibilität nahelegt. Desweiteren sind die X-Band-ESR-Signale der Monokationen beider Verbindungen nicht typisch für rein ligandenzentrierte Spins, sondern zeigen eine durch Metallbeteiligung am SOMO hervorgerufene Anisotropie, die bei den literaturbekannten Systemen $[Pd(Q_x)_2]$ und $[Pt(Q_y)_2]$ nicht beobachtet wird. Erst der Vergleich mit $[Pd(Q_y)NEt_3]^+$ bzw. $[Pt(Q_y)NEt_3]^+$, bei denen der Q_y -Ligand tripodal an das Zentralmetall gebunden ist, weist einige Gemeinsamkeiten mit $[Pd(Q_y)_2]^+$ bzw. $[Pt(Q_y)_2]^+$ auf. So sind die X-Band-ESR-Spektren sowie die UV/Vis/NIR-Spektren der Monokationen $[Pd(Q_y)_2]^+$ bzw. $[Pt(Q_y)_2]^+$ nahezu analog zu denen von $[Pd(Q_y)NEt_3]^+$ bzw. $[Pt(Q_y)NEt_3]^+$.

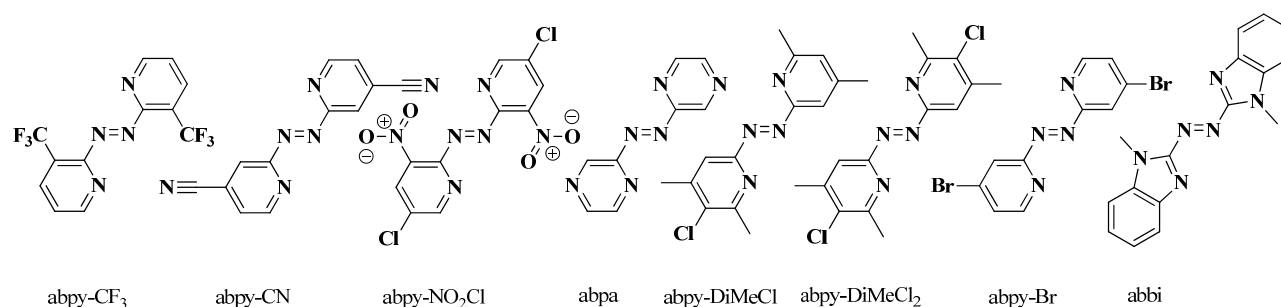
Kapitel 6 beschreibt die Darstellung und die strukturellen, elektrochemischen sowie spektroskopischen Eigenschaften heteroleptischer Verbindungen der Form $[M^{III}Cp^*Q^2]$ ($M^{III} = Ir, Rh$; $Q = Q_a, Q_y, Q_z$; $Cp^* =$ Pentamethylcyclopentadienyl). Die Iridiumverbindungen zeigen in der Zyklovoltammetrie zwei Oxidationen, wobei die erste Elektronenabgabe des $[IrCp^*Q_y]$ nicht reversibel erscheint. Mit Silberhexafluorophosphat konnte die neutrale Verbindung zum Monokation $[Ir^{III}Cp^*Q_y]^+$ oxidiert und kristallographisch erfasst werden. Durch die strukturelle Untersuchung wurde eine Koordination des zuvor freien Schwefeldonors an das Metallzentrum festgestellt. Die durch oxidative Addition veränderte Koordination ($\eta^2 \rightarrow \eta^3$) des Moleküls beeinflusst aufgrund der entstandenen Metall-Schwefelbindung direkt das Oxidationsverhalten der Verbindung. Das elektrochemisch nicht reversible, aber chemisch als reversibel zu betrachtende System zeigt einen Peakpotentialabstand von 450 mV für die erste Oxidation. Die entsprechenden Rhodiumverbindungen weisen ebenfalls zwei Oxidationen auf sowie zusätzlich, bei stark negativem Potential, eine irreversible Zweielektronenreduktion, die möglicherweise von einer Dissoziation des Cp^* -Liganden begleitet wird. Für $[RhCp^*Q_y]$ wird eine vorschubgeschwindigkeitsabhängige Peakpotentialseparation (90 mV bei 50 mV/s und 220 mV bei 1 V/s) der ersten Oxidationswelle beobachtet: Dies kann wiederum als Indiz für eine zusätzliche Koordination des Schwefelatoms gewertet werden. Die Metall-Schwefel-Bindung ist schwächer als im Iridiumfall, was durch die geringeren Peakpotentialabstände nahegelegt wird.

Kapitel 7 beschreibt die Produkte der Umsetzung von $RhCl_3 \times 3 H_2O$ und $IrCl_3 \times 3 H_2O$ mit deprotoniertem Q_y . Ziel war es, die seltene Ligand-Ligand-gemischivalente Situation kristallographisch nachzuweisen und

durch spektroskopische Methoden zu belegen. Dies ist für $[(Q_y^{\cdot-})Ir^{III}(Q_y^{2-})]$ gelungen. Die Rhodiumverbindung hingegen zeigt Aktivierung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung unter Abspaltung einer Methylgruppe. Es resultiert ein neutraler, diamagnetischer Komplex, der am besten als $[(Q_y\text{-CH}_3^{\cdot-})Rh^{III}(Q_y^{\cdot-})]$ beschrieben werden kann.

Im achten Kapitel werden Verbindungen des Osmiums mit Q_y und Q_x beschrieben. Die Ladungsverteilungen in den neutralen Formen können, auf Bindungslängenanalyse der Molekülstrukturen beruhend, am besten als $[Os^{IV}(Q_y^{2-})_2]$ und $[Os^{III}(Q_x^{\cdot-})_3]$ beschrieben werden. Die Oxidationen verlaufen, wie durch die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie gezeigt werden konnte, zum überwiegenden Teil ligandenzentriert. Die Reduktion des $[Os^{IV}(Q_y^{2-})_2]$ findet vermutlich am Osmium statt.

Kapitel 9 beschreibt die Darstellung neuer 2,2'-Azobispyridinderivate (abpy-X), sowie deren elektrochemische und spektroskopische Eigenschaften (Abbildung 14.4). Untersucht wurde nicht nur die neutrale Form der Liganden (abpy) sondern ebenfalls deren monoanionische radikalische Form ($abpy^{\cdot-}$) und die zweifach reduzierte Hydrazidoform ($abpy^{2-}$).



Schema 14.4 Neu dargestellt 2,2'-Azobispyridinderivate.

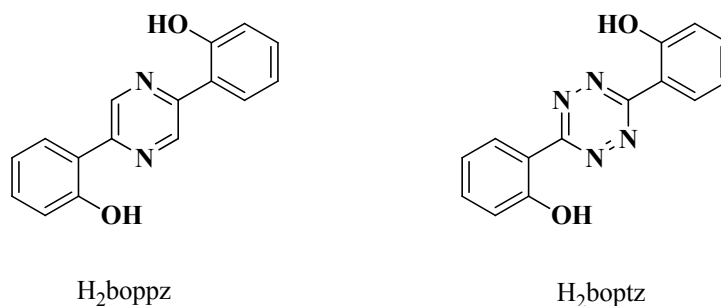
Es konnte eine elektrochemische Reihe aufgestellt werden, die unmittelbar Einblick in die energetische Lage der Ligandenorbitale gibt. So zeigt z.B. das abpy-CN ein zu abcp (2,2'-Azobis-5-chloropyrimidin) ähnlich geringes Reduktionspotential, sowie einen geringen Abstand zwischen erster und zweiter Reduktion. Abpy-CN konnte neben der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie durch die IR-Spektroelektrochemie untersucht werden. Dabei wurde nicht nur die Änderung der symmetrischen CN-Schwingung, sondern ebenfalls die Verringerung der N-N-Bindungsordnung beobachtet. Die Reduktionspotentiale von halogen- bzw. trifluoromethansubstituierten Verbindungen können zwischen denen des abcp und abpy eingeordnet werden. Das abbi, bei dem zwei N-Methylbenzimidazoleinheiten durch eine Azobindung gekoppelt sind, ist von den Reduktionspotentialen her nahe dem abcp einzuordnen.

Kapitel 10 beschreibt einkernige Osmium- und Rutheniumbisbipyridinkomplexe der Form $[M^{II}(bpy)_2[abpy-X]]^{2+}$ ($M = Os, Ru$; abpy-X = abpy-Derivat) der neu dargestellten 2,2'-Azobispyridinverbindungen. Es wurden die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der neu dargestellten Ruthenium- und Osmiumkomplexe mit denen von bekannten Verbindungen verglichen und soweit möglich ein Einfluss der Substituenten der potentiellen Brückenliganden auf die Lage der Grenzorbitale (HOMO und LUMO)

beschrieben. Durch elektronenziehende Substituenten (Cl, Br oder CF₃, CN, NO₂) konnte eine Verschiebung des ¹MLCT-Übergangs (d(Os) → π*(abpy)) in Richtung höherer Wellenlängen beobachtet werden. Dies liegt mit einem verringerten Abstand zwischen HOMO (Metall) und LUMO (Ligand) begründet. Die Klassifizierung erfolgte durch die Analyse des Abstands (ΔE) zwischen erster Oxidation (M^{II} → M^{III}) und erster Reduktion (abpy → abpy^{•-}) und der optischen Anregungsenergie (E_{op}) des ¹MLCTs. Die resultierende Differenz beider Energien (χ = E_{op} - ΔE) entspricht dem Franck-Condon-Beitrag. Der Franck-Condon-Beitrag gibt unmittelbar Einblick in die intra- (Geometrieänderung) sowie intermolekularen (Solvatation) Reorganisationsenergien des gesamten Systems. Für die methyl- und bromosubstituierten Verbindungen wird ein kleiner Beitrag erhalten, wodurch die Geometrieänderung des gesamten Systems durch Oxidation bzw. Reduktion als klein anzusehen ist. Dies spiegelt sich unter anderem darin wieder, dass [Ru(bpy)₂(abpy-Br)]²⁺ reversibel zu [Ru(bpy)₂(abpy-Br)]³⁺ oxidiert werden kann, was bei den anderen Rutheniumverbindungen nicht zu beobachten ist.

In Kapitel 11 werden zweikernige Verbindungen mit Organoosmium-Komplexfragmenten [Os(η⁶-Aren)] (Aren = Cymol oder Hexamethylbenzol) beschrieben. Die bei Organorutheniumverbindungen berichtete gemischtvalente Situation Ru^I(μ-L)Ru^{II} wurde bei den Osmiumanalogen bisher nicht beobachtet. Die dargestellten Verbindungen [[Os(cym)Cl]₂(μ-abcp)]PF₆, [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abcp)]PF₆, [[Os(cym)Cl]₂(μ-abpy-Me)]PF₆, [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abpy-Me)]PF₆ und [[Os(cym)(CH₃CN)]₂(μ-abpy-CN)](PF₆)₂ wurden elektrochemisch, UV/Vis/NIR-spektroelektrochemisch sowie ESR-spektroskopisch und teilweise strukturell beschrieben. Im Vordergrund stand die Untersuchung der jeweiligen Oxidationsstufenkombinationen nach den einzelnen Elektronentransferprozessen. Für [Os(hmb)Cl](μ-abpy-Me)Os(hmb)]^{••+} konnte eine von anderen zweikernigen Organoosmiumkomplexen abweichende Konfiguration durch die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie nachgewiesen werden, die der Kombination [Os^{II}(hmb)Cl](μ-abpy-Me^{•-})Os^I(hmb)] zugeordnet werden könnte. Dafür sprechen unter anderem Banden bei ca. 500 nm (für abpy-Me^{•-}), 705 nm und 980 nm (MLCTs und LLCTs zur Brücke), sowie eine breite Bande im NIR bei 1250 nm, die einem MMIVCT (Os^I → Os^{II}) entsprechen könnte. Desweiteren wurde für [[Os(hmb)Cl]₂(μ-abcp)]²⁺ eine zweite Oxidation beobachtet und untersucht, die bisher für keine zweikernige Organoosmiumverbindung berichtet wurde und zur Oxidationsstufenkombination Os^{II}/Os^{III} führt. Mit dem [[Os(cym)(CH₃CN)]₂(μ-abpy-CN)]²⁺ wurde eine Verbindung isoliert und unter anderem strukturell charakterisiert, die als [[Os^{II}(cym)(CH₃CN)]₂(μ-abpy-CN²⁻)]²⁺ beschrieben werden kann und somit in einer anderen elektronischen Konfiguration vorliegt als die bisher berichteten.

Kapitel 12 beschreibt zweikernige Osmiumbis(bipyridin)verbindungen mit tetrazin- und pyrazinenthaltenden Liganden im Form [[Os(bpy)₂]₂(μ-L)](PF₆)₂ (L = boppz = 2,2'-(Pyrazin-2,5-diyl)diphenolat sowie boptz = 2,2'-(1,2,4,5-Tetrazin-3,6-diyl)diphenolat). Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Untersuchung der elektrochemisch erzeugten Metall-Metall-gemischtvalenten Formen Os^{III}(μ-L)Os^{II}.

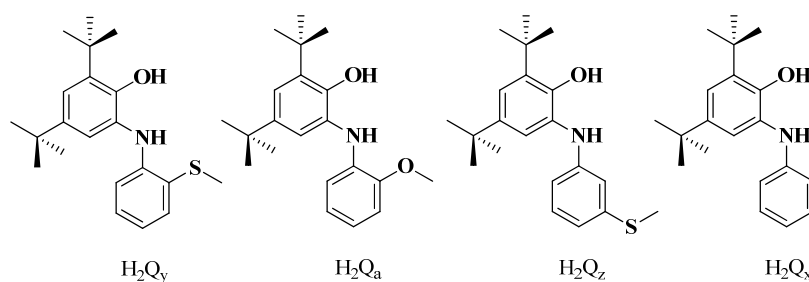


Schema 14.5 H_2boppz (3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5-dihydropyrazin) und 3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4,5-tetrazin).

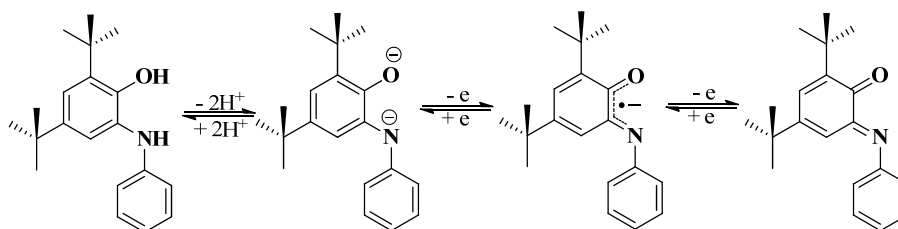
Der tetrazinverbrückte Zweikernkomplex zeigt eine größere Komproportionierungskonstante $K_c \approx 1.4 \times 10^9$ als der pyrazinverbrückte Fall ($K_c \approx 760$), was der höheren Fähigkeit des stickstoffreicheren Brückenliganden zur Stabilisierung der gemischtvalenten Form Ausdruck verleiht. Die K_c -Werte sind höher als die der Rutheniumanalogen und spiegeln die höhere Stabilität der $\text{Os}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{III}}$ -Form verglichen mit der $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Form wider. Durch die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie kann aufgrund der geringen Intensitäten sowie dem zu kleinem Messfenster, wodurch die Banden nicht vollständig zu beobachten waren, die Klassifizierung nur durch den Abstand der Halbstufenpotentiale und der daraus resultierenden Komproportionierungskonstanten ($K_c = 10^{nF\Delta E/RT} = 10^{\Delta E/59 \text{ mV}}$) erfolgen. Dies ist eine unzureichende Methode um eine sichere Einordnung treffen zu können. Danach verläuft der Elektronentransfer zwischen den Osmiumzentren im Tetrazinfall nach Robin und Day nach Klasse III, die eine vollständige Delokalisation der Ladung über beide Metallkerne bedeutet. Der pyrazinverbrückte Fall könnte in Klasse II eingeordnet werden, was bedeutet, dass die Ladung nur durch Aktivierung über eine Energiebarriere delokalisiert ist. Eine weitere, dritte, reversible Oxidation ist an der Phenolatfunktion zentriert und führt zur Phenoxyform. Die vierte Oxidation ist schließlich irreversibel. Interessant ist hierbei, dass die Oxidationen getrennt vorliegen und somit eine Kommunikation der Phenolateinheiten über den N-Heterozyklus stattfinden muss. Die erste Reduktion ist in beiden Fällen am N-Heterozyklus lokalisiert, allerdings im Pyrazinfall mit einem deutlich negativeren Potential, was ein höherliegendes LUMO im boppz-Komplex anzeigt.

14.2 Summary

In the first chapters of this thesis transition metal complexes with the deprotonated precursors described in scheme 15.1 are presented. After deprotonation these amidophenolates in which an additional donor function has been added in the 2' or 3' position can coordinate to a transition metal as bidentate or tridentate chelates. For complexes with twofold *N,O* coordination at the central metal (overall coordination number 4) an additional interaction with the „second“ coordination sphere is possible, as is the case with methylthioethers (Q_y , Q_z) or methylether (Q_a). Metal cations with higher coordination numbers can thus form bisquinones, in which the substituent in 2' position acts as a redox inactive donor and thus assumes the role of a strongly coordinating solvent molecule.



Scheme 14.1 Quinone precursors and abbreviations used in this thesis.



Scheme 14.2 *o*-Aminophenolate after deprotonation and oxidation: *o*-amidophenolate, *o*-iminosemiquinone, *o*-iminoquinone.

Ye et al. described a $[Cu(Q_y)_2]$ complex which shows an additional interaction of the sulfur atoms in 2' position with the copper(II) center (3.2 Å) and a torsion by 32°. Because of the unusual [4+1] coordination the 3-spin system $[(Q_y^{\cdot-})Cu^{II}(Q_y^{\cdot-})]$ features the unexpected EPR signal for a ligand-centered spin. In chapter 2 of this thesis the copper(II) complexes $[Cu(Q_a)_2]$ and $[Cu(Q_z)_2]$ are described with regard to a possible influence of the additional intramolecular donors on the structure as well as on the spectroscopic and electrochemical properties. For the neutral complexes no interactions of the copper center with the oxygen atoms of either the methylether in 2' position or the sulfur atoms of the methylthioether in 3' position were found. As described for $[Cu(Q_x)]$, the EPR signals show copper-centered spins, the molecular structures do not deviate from a planar configuration. Differences to known complexes only occur for the electrochemically generated dication $[Cu(Q^0)_2]^{2+}$ ($Q = Q_a, Q_z$). In these cases the second oxidation does not seem to be reversible, which might be explained by a change in coordination of the intramolecularly accessible „free“ donors.

In chapter 3 the *N,O*-coordinated planar nickel(II) complexes $[\text{Ni}(\text{Q})_2]$ ($\text{Q} = \text{Q}_a, \text{Q}_z$) are described. The isolated neutral complexes $[(\text{Q}^\cdot)\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Q}^\cdot)]$ do not show any detectable influence of the „second“ coordination sphere. Only after oxidation an influence of the intramolecular donors can be observed. $[\text{Ni}(\text{Q}_z)_2]$ shows electrochemical behavior very similar to that of $[\text{Ni}(\text{Q}_x)_2]$. The two-electron oxidation characteristic for these substances seems to follow an ECE mechanism at scan rates around 100 mV/s, this points to a large rate constant for the chemical step. On the other hand, $[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]$ shows nearly no change of the peak potentials of the two-electron oxidation on variation of the scan rates. Obviously there is no chemical equilibrium relating the two electron transfer processes. As can be shown by low-temperature cyclic voltammetry (-40°C in dichloromethane), a chemical step is possible only after the second oxidation. Thus the two-electron transfer presumably follows an EEC-mechanism. The different mechanisms can also be verified by UV/Vis/NIR-spectroelectrochemistry. For $[\text{Ni}(\text{Q}_a)_2]$ the two-electron oxidation could be separated into two steps using an OTTLE^[64] cell, and for $[(\text{Q}_a^0)\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Q}_a^\cdot)]$ an LLIVCT absorption at 1950 nm was observed in the NIR.

Chapter 4 describes bis-ligand cobalt complexes and their electron transfer behavior. The three complexes $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$, $[\text{Co}(\text{Q}_a)_2]$ and $[\text{Co}(\text{Q}_z)_2]$ were synthesized by reactions of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ with the corresponding deprotonated ligand in acetonitrile. Using electrochemistry and X-Band EPR spectroscopy, differences between the substances due to the various substitution patterns of the ligands can be detected. Form and position of the redox waves are very much different for $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$ compared to $[\text{Co}(\text{Q}_a)_2]$ and $[\text{Co}(\text{Q}_z)_2]$. Furthermore, at room temperature and at 110 K an EPR signal corresponding to a ligand-centered spin with small anisotropy was observed for $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$. For $[\text{Co}(\text{Q}_a)_2]$ and $[\text{Co}(\text{Q}_z)_2]$ EPR signals corresponding to metal-centered spins were found. Thus different coordination sites of the central cobalt atom have to be postulated. For $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$ a third reversible oxidation outside the solvent window of cyclic voltammetry was measured using UV/Vis/NIR spectroelectrochemistry.

Chapter 5 describes planar complexes of platinum and palladium of the general formula $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Q})_2]$ ($\text{Q} = \text{Q}_a, \text{Q}_y$ und Q_z). The doubly *N,O*-coordinated complexes $[\text{Pd}(\text{Q}_a)_2]$ and $[\text{Pd}(\text{Q}_z)_2]$ can be synthesized from the metal(II) chloride in air. $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$ and $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$, however, have to be prepared by a kinetically controlled reaction through comproportionation from metal(IV) chloride and catecholates under protective atmosphere. Otherwise the thermodynamically stable *N,S*-coordinated products $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Q}_y^{\text{N,S}})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) are formed. While $[\text{Pd}(\text{Q}_a)_2]$ and $[\text{Pd}(\text{Q}_z)_2]$ hardly differ from the known $[\text{Pd}(\text{Q}_x)_2]$, $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$ and $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$ show marked differences in the monocationic forms $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Q}_y)_2]^+$. As can be shown by cyclic voltammetry, the first oxidation is at least electrochemically not reversible. The re-reduction wave of the compounds ($[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$ and $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$) is found at more negative potential ($\Delta E([\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]) = 300$ mV and $\Delta E([\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]) = 400$ mV) as would be predicted for electrochemically reversible processes. The monocationic species were analyzed using UV/Vis/NIR spectroelectrochemistry and X-Band EPR spectroscopy. These spectra were very different from those of the known compounds $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Q}_x)_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$). UV/Vis/NIR spectra of $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]^+$ and $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]^+$ do not show LLIVCT absorption at $\lambda_{\text{max}} \approx 2000$ nm. The original spectrum can be recovered using an OTTLE^[64] cell, thus at least chemical reversibility of the redox process can be postulated. Furthermore the X-Band EPR signals of the monocations of both species are not typical for purely ligand-centered spins but

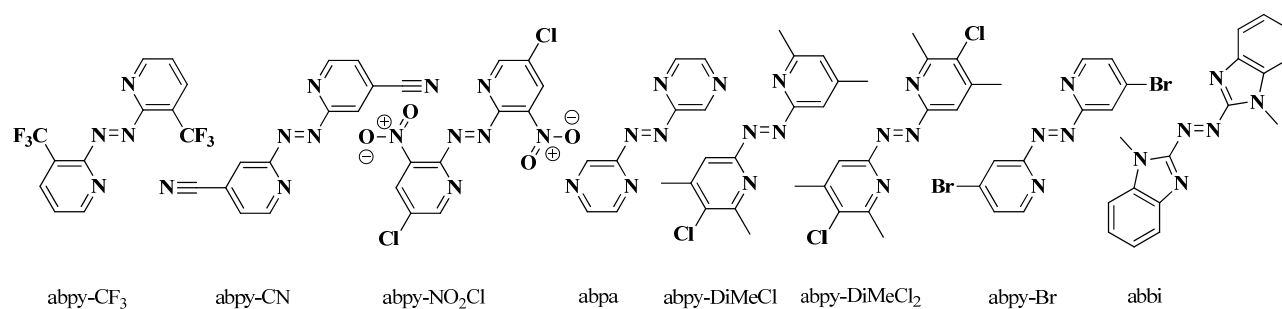
show an anisotropy from metal contribution to the SOMO. This is not observed for the known systems $[\text{Pd}(\text{Q}_x)_2]$ and $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$. Only a comparison with $[\text{Pd}(\text{Q}_y)\text{NEt}_3]^+$ and $[\text{Pt}(\text{Q}_y)\text{NEt}_3]^+$, in which the Q_y -ligand is bound to the central metal in a tripodal fashion, shows some similarities to $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]^+$ and $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]^+$, respectively. Here the X-Band EPR spectra as well as the UV/Vis/NIR spectra of the monocations $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]^+$ and $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]^+$ are nearly analogous to $[\text{Pd}(\text{Q}_y)\text{NEt}_3]^+$ and $[\text{Pt}(\text{Q}_y)\text{NEt}_3]^+$, respectively.

Chapter 6 describes the preparation and the structural, electrochemical and spectroscopic properties of heteroleptic compounds of the general formula $[\text{M}^{\text{III}}\text{Cp}^*\text{Q}^{2-}]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Ir}, \text{Rh}$; $\text{Q} = \text{Q}_a, \text{Q}_y, \text{Q}_z$; $\text{Cp}^* =$ pentamethyl cyclopentadiene). The iridium compounds feature two oxidation waves in cyclic voltammetry, with the first one seemingly irreversible for $[\text{IrCp}^*\text{Q}_y]$. Using silver hexafluorophosphate, the neutral compound was oxidized to give the monocation $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cp}^*\text{Q}_y^{\cdot+}]^+$ and its structure was analyzed showing the coordination of a sulfur donor to the metal center. The varied coordination ($\eta^2 \rightarrow \eta^3$) of the molecule has a direct influence on the oxidation behavior of the compound due to the newly formed metal-sulfur bond. The system, which can be described as chemically reversible but electrochemically not reversible, shows a peak potential difference of 450 mV for the first oxidation. The corresponding rhodium complexes also feature two oxidations and in addition an irreversible two-electron reduction at strongly negative potentials, which might be accompanied by a dissociation of the Cp^* ligand. For $[\text{RhCpQ}_y]$ a scan rate dependent peak potential difference (90 mV at 50 mV/s and 220 mV at 1 V/s) of the first oxidation is observed. This can also be used as evidence for an additional coordination of a sulfur atom. The metal-sulfur bond is weaker than in the iridium complexes, as indicated by the smaller peak potential separation.

Chapter 7 describes the products of the reaction of $\text{RhCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{IrCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ with deprotonated Q_y . The aim of this research was to prove the rare ligand-ligand mixed valent situation structurally and spectroscopically. This was successful in the case of $[(\text{Q}_y^{\cdot-})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Q}_y^{2-})]$. The rhodium complex on the other hand shows activation of a carbon-sulfur bond under cleavage of a methyl group. A neutral, diamagnetic complex is formed, which can best be described as $[(\text{Q}_{y-\text{CH}_3}^{2-})\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Q}_y^{\cdot-})]$.

In the eighth chapter complexes of osmium with Q_y and Q_x are described. The charge distribution of the neutral forms can best be characterized as $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{Q}_y^{2-})_2]$ and $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{Q}_x^{\cdot-})_3]$ based on bond length analyses of the molecular structures. The oxidations are mostly ligand-centered as was shown by UV/Vis/NIR-spectroelectrochemistry. The reduction of the $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{Q}_y^{2-})_2]$ is assumed to be metal-centered.

Chapter 9 described the preparation of new 2,2'-azobispyridine derivatives (abpy-X) and their electrochemical as well as spectroscopic properties. Not only the neutral form of the ligands (abpy) was characterized but also their monoanionic radical form (abpy $^{\cdot-}$) and the doubly reduced hydrazido form (abpy $^{2-}$).



Scheme 14.4 Newly prepared 2,2'-azobispyridine derivatives.

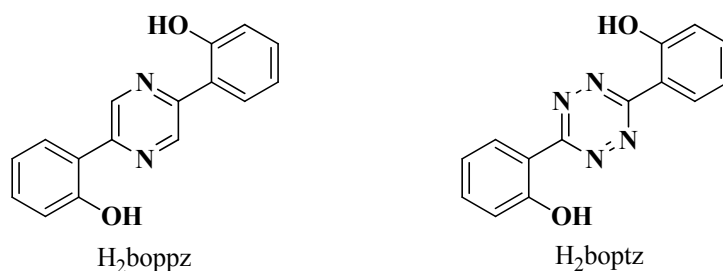
It was possible to group the ligands into an electrochemical series, which reflects the energetics of the ligand orbitals. Abpy-CN shows a similarly low reduction potential than abcp (2,2'-azobis-5-chloropyrimidine) as well as a small difference between the first and second reductions. Abpy-CN was analyzed by UV/Vis/NIR spectroelectrochemistry as well as IR spectroelectrochemistry. Thus not only a change in the symmetrical CN vibration but also a decrease of the N-N bond order was observed. The reduction potentials of halide and trifluoromethane-substituted compounds can be grouped between those of abcp and abpy. Abbi, in which two *N*-methylbenzimidazole units are coupled in an azo bond, has reduction potentials close to those of abcp.

Chapter 10 deals with mononuclear osmium and ruthenium bisbipyridine complexes $[M^{II}(\text{bpy})_2(\text{abpy-X})]^{2+}$ ($M = \text{Os}, \text{Ru}$; $\text{abpy-X} = \text{abpy-derivative}$) of the newly prepared azobispyridine ligands. Electrochemical and spectroscopic properties of the new ruthenium and osmium complexes were compared to those of known compounds and as far as possible the influence of the substituents in the potentially bridging ligands on the position of the frontier orbitals (HOMO and LUMO) was described. Electron-drawing substituents (Cl, Br or CF₃, CN, NO₂) showed shifts of the ¹MLCT transition ($d(\text{Os}) \rightarrow \pi^*(\text{abpy})$) towards higher wavelengths. This can be explained by a diminished distance between HOMO (metal) and LUMO (ligand). The classification was done by analyzing the distance (ΔE) between first oxidation ($M^{II} \rightarrow M^{III}$) and first reduction ($\text{abpy} \rightarrow \text{abpy}^-$) and the optical activation energy (E_{op}) of the ¹MLCTs. The resulting difference of both energies ($\chi = E_{\text{op}} - \Delta E$) corresponds to the Franck-Condon contribution. This contribution allows insight into the intra- (change of geometry) as well as intermolecular (solvation) reorganisational energies of the overall system. For the methyl and bromo-substituted complexes a small contribution is calculated, thus the change of geometry of the system upon oxidation or reduction has to be considered small. This is reflected in the fact that $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{abpy-Br})]^{2+}$ can be reversibly oxidized to give $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{abpy-Br})]^{3+}$; this is not observed in any of the other ruthenium complexes.

In chapter 11 dinuclear complexes with organoosmium complex fragments $[\text{Os}(\eta^6\text{-arene})]^{2+}$ (arene = cymene or hexamethylbenzene) are described. The mixed valent situation $\text{Ru}^I(\mu\text{-L})\text{Ru}^{II}$ reported for organoruthenium complexes has so far not been observed for osmium complexes. The complexes $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]\text{PF}_6$, $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]\text{PF}_6$, $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})]\text{PF}_6$, $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})]\text{PF}_6$ and $[[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN})](\text{PF}_6)_2$ were characterized by electrochemistry, UV/Vis/NIR spectroelectrochemistry and X-Band EPR spectroscopy and for some of the complexes structures were

obtained. A detailed examination of the respective combination of oxidation states after the individual electron transfer processes was the most important aspect. For $[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}](\mu\text{-abpy-Me})\text{Os}(\text{hmb})]^{\text{III}}$ UV/Vis/NIR-spectroelectrochemistry pointed towards a configuration $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{hmb})\text{Cl}](\mu\text{-abpy-Me}^{\cdot-})\text{Os}^{\text{I}}(\text{hmb})]$ which is quite different from other osmium complexes. The configuration is evident from bands at app. 500 nm (for $\text{abpy-Me}^{\cdot-}$), 705 nm and 980 nm (MLCTs and LLCTs to the bridging ligand), as well as a broad band in the NIR at 1250 nm possibly corresponding to a MMIVCT ($\text{Os}^{\text{I}} \rightarrow \text{Os}^{\text{II}}$). Furthermore a second oxidation which has never before been reported for a dinuclear organoosmium complex was observed and examined for $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]^{2+}$, leading to a combination of oxidation states $\text{Os}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{III}}$. The isolated and structurally characterized $[[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN})]^{2+}$ can best be described as $[[\text{Os}^{\text{II}}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN}^{2-})]^{2+}$. This configuration is different from all of those described before.

Chapter 12 describes dinuclear osmium bis(bipyridine) complexes with tetrazine and pyrazine based ligands $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-L})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{L} = \text{boppz} = 2,2' \text{-}(\text{pyrazine-2,5-diyl})\text{diphenolate}$ and $\text{boptz} = 2,2' \text{-}(\text{1,2,4,5-tetrazine-3,6-diyl})\text{diphenolate}$). The focus was on research of the electrochemically generated metal-metal mixed valent species $\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-L})\text{Os}^{\text{II}}$.



Scheme 14.5 H_2boppz (3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5-dihydropyrazine) and 3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4,5-tetrazine).

The tetrazine bridged dinuclear complex shows a larger comproportionation constant $K_c \approx 1.4 \times 10^9$ than the one with a pyrazine bridge ($K_c \approx 760$), showing an increased stabilisation of the mixed valent species in the nitrogen-rich bridge. The K_c values are larger than those of the ruthenium analogs and reflect the higher stability of $\text{Os}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{III}}$ species compared with $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$. UV/Vis/NIR spectroelectrochemistry could not contribute to the classification due to low intensities and a narrow window which did not allow to observe the full bands. Classification therefore had to be done using the distance of the redox potentials and the resulting comproportionation constant ($K_c = 10^{nF\Delta E/RT} = 10^{\Delta E/59 \text{ mV}}$). This is an insufficient method to guarantee a correct classification. Nevertheless, the electron transfer between the osmium centers in the tetrazine complexes would be class III according to Robin and Day, meaning a complete delocalisation of charge over both metal nuclei. The pyrazine complex could be classified as class II, the charge is delocalized only by activation of an energy barrier. A further third reversible oxidation is centered at the phenolate and leads to phenoxyl. The fourth oxidation finally is irreversible. It is interesting to note that the oxidations are separated from one another and thus a communication of the phenolates has to proceed via the N-heterocycle. In both cases the first reduction is localized at the N-heterocycle, in case of the pyrazine complex with a considerably more negative potential, indicating a higher lying LUMO in the boppz complex.

Kapitel 15

15.1 Perspektive

Für die chinoiden Liganden ist eine weitere Variation der Substituenten in 2'-Position interessant. So könnte neben einer Methylether- bzw Methylthioetherfunktion ebenso eine Methylselenoether- oder ein mit zwei organischen Substituenten versehener Phosphordonorfunktion eingeführt werden. Vorläufermoleküle wie 2-(Methylselanyl)anilin^[108] und 2-(Diisopropylphosphino)anilin^[109] sind berichtet. Vor allem mit Kupfer(II) und Cobalt(II/III) sind vorraussichtlich Koordinationsverbindungen, bei denen die Wechselwirkung eines Selendonor sehr stark ausfallen müsste, denkbar. Die Frage ob hier [4+1] Koordination oder eventuell *Se,N*- statt *O,N*-Koordination vorliegt wäre interessant zu klären. Die Verbindungen mit Phosphorsubstituenten könnten bei paramagnetischen Spezies für ESR-spektroskopische Untersuchungen interessant sein, da das Isotop ³¹P mit einem Kernspin von $I = 1/2$ und 100% natürlicher Häufigkeit Kopplungsmuster zeigen könnte anhand derer die Stärke von vorhandenen Wechselwirkungen abgeschätzt werden könnten. Für diamagnetische Verbindungen kann das ³¹P-NMR die Frage nach Koordination beantworten. Für Selen ist dies eventuell durch das ⁷⁷Se-Isotop ($I = 1/2$, nat. Häufigkeit = 7.63%) ebenfalls möglich. Leider ist das ³³S-Isotop des Schwefels ($I(^{33}\text{S}) = 3/2$) nat. Häufigkeit = 0.75%) nicht in ausreichender Häufigkeit vorhanden und die Verwendung eines angereicherten Isotop sehr teuer.

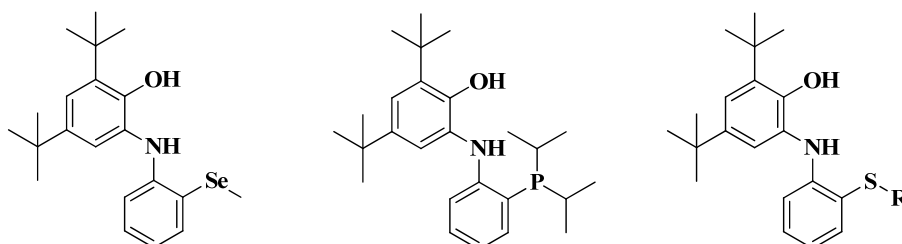


Abb. 15.1 Mögliche Precusoren für Übergangsmetallkomplexe (2,4-Di-tert-butyl-6-((2-methylselanyl)phenyl)amino)phenol (links), 2,4-Di-tert-butyl-6-((2-(diisopropylphosphino)phenyl)amino)phenol (Mitte) und 2,4-Di-tert-butyl-6-((2-(alkyl/aryl-thio)phenyl)amino)phenol bzw. 2,4-Di-tert-butyl-6-((2-(mercaptophenyl)amino)phenol (rechts).

Denkbar ist ebenfalls eine Substitution der Methylgruppe z.B. durch eine sterisch anspruchsvollere ^tButylgruppe die die Elektronendichte am Donoratom, und somit die σ -Bindungsstärke erhöhen könnte. Weitere Variationen des organischen Restes sind ebenfalls denkbar. Durch eine Thiolatfunktion statt eines Thioethers, wie schon bei $[\text{Rh}(\text{Q}_y\text{-CH}_3)(\text{Q}_y)]$ beobachtet, sind ebenfalls interessante Effekte zu erwarten. Für den Sauerstoff-substituierten deprotonierten Liganden (Q_a) sollten die oxophilen frühen Übergangsmetalle wie Vanadium, Chrom, Mangan aber auch Eisen Bis-Ligand-Komplexe mit interessanten chemischen und magnetischen Eigenschaften bilden.

Temperaturabhängige Messungen der Suzeptibilität der Bis-Ligand-Cobaltkomplexe, vor allem des $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$ bei dem eine [4 + 2] Koordination vorliegt, könnten ungewöhnliche Effekte zeigen. Des Weiteren könnte versucht werden, nicht nur die neutralen Verbindungen der Form $[\text{M}(\text{Q}_y)_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ru}$), sondern ebenfalls die ionischen Verbindungen $[\text{M}(\text{Q}_y)_2]^{\pm n}$ ($n = 1, 2$) kristallographisch hinsichtlich der Oxidationsstufen-Bindungslängenkorrelation zu untersuchen. Dies könnte zum einen über

chemische Methoden mit entsprechenden Oxidation- bzw. Reduktionsmittel erfolgen zum anderen könnten elektrochemische Methoden wie die Elektrokristallisation dazu verwendet werden.

Heteroleptische Verbindungen mit verschiedenen Komplexmetallfragmenten wie z.B. $[\text{Cu}(\text{dppf})]^+$ (dppf = 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocen, $[\text{Cu}(\text{dippf})]^+$ (dippf = 1,1'-Bis-(diisopropylphosphino)ferrocen, $[\text{Cu}(\text{mmb})]^+$ (mmb = 1-Methyl-2-((methylthio)methyl)-1H-benzo[d]imidazole), $[\text{Cp}^*\text{M}^{\text{III}}(\text{Cl})]^+$ (M = Ru, Os), $[(\text{aren})\text{M}^{\text{II}}(\text{Cl})]^+$ (aren = Cymol, Hexamethylbenzol; M = Os, Ru) stellen lohnenswerte Untersuchungsobjekte, nicht nur hinsichtlich der Oxidationsstufenkombination, sondern ebenfalls bezüglich der Wechselwirkungen des Metallzentrum mit der „zweiten“ Koordinationssphäre dar. Für $[\text{Cu}(\text{mmb})\text{Q}]$ (Q = 3,5-Di-tert-butylbenzol-1,2-diol) ist ein temperaturabhängiges Valenztautomer berichtet^[17a].

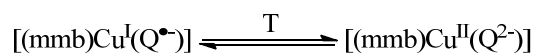


Abb. 16.2 Temperaturabhängiges Valenztautomer zwischen Cu^{I} -Semichinon und Cu^{II} -Catechol.

Ob sich ein valenztautomes Gleichgewicht einstellt und dieses durch einen zusätzlichen Donor beeinflusst werden kann sind interessante Fragen. Möglicherweise können sich hier aber auch Verbindungen der Form $[(\text{mmb})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Q}^{\bullet-})]^+\text{Cl}$ mit zwei ferromagnetisch gekoppelten Spins einstellen.

Für die Oranorutheniumfragmente mit Cymol sind bereits Verbindungen mit Q_x und Derivaten der Form $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cym})\text{Q}_x^{2-}]$ berichtet^[111] und hinsichtlich ihrer Reaktivität bezüglich H_2 , CO, Cyaniden und Triphenylphosphan untersucht. Des Weiteren könnte versucht werden die tripodalen Liganden (Q_y , und Q_a) als redoxaktive „Kappen“ für zweikernige, über zwitterionische Liganden verbrückte, Komplexe zu verwenden.

Metallkomplexverbindungen mit den neuen 2,2'-Azobispyridinderivaten stellen lohnenswerte Untersuchungsobjekte, hinsichtlich ihrer magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften sowie für zweikernige Verbindungen die Metall-Metall-Wechselwirkung, dar. So ist die Frage nach dem Einfluss der Substituenten der Brückenliganden auf die Komproportionierungskonstante (K_c) bzw. die Stabilität von Metall-Metall-gemischtvalenter Situationen von zweikernigen Verbindungen der Form $[[\text{M}(\text{L}_1)_2]_2(\mu\text{-L}_2)]$ (M = Ru, Os, Rh, Ir; L_1 = bpy, acac, pap, cym, hmb; L_2 = abpy-Derivate) nicht beantwortet. Vor allem für das abbi (abbi = 2,2'-Azobis(1-methyl-1H-bezol[d]imidazol) sind hier interessante Eigenschaften zu erwarten. Zweikernige Verbindungen des abpy-CN (abpy-CN = 2,2'-Azobis(5-cyanopyridin) könnten durch die IR-aktive Nitrilschwingungen bezüglich der IR-Spektoelektrochemie untersucht werden. Das abpy-CN könnte des Weiteren nicht nur zweikernige sondern auch vierkernige Komplexe ausbilden. Dies ist vor allem mit zwei unterschiedlichen Metallfragmenten wie $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ und $[\text{M}(\text{CO})_x\text{Cl}]$ (M = Mo, W (x = 5); Re (x = 3)) denkbar. Die Nitrilgruppe sollte weiterhin chemisch einfach, durch Erhitzen in alkalischer wässriger Lösung oder durch Hydrierung, zu modifizieren sein. Interessante Eigenschaften sind ebenfalls durch die asymmetrischen Liganden abpy-Me(2m)Cl (abpy-Me(2m)Cl = (E)-2-Chloro-4-methyl-2-((4-methylpyridin-2-yl)diazenyl)pyridin und abpy-Me(5m)Cl (abpy(5m)Cl = (E)-5-Chloro-4-methyl-2-((4-methylpyridin-2-yl)diazenyl)pyridin), die als unsymmetrische Brücke dienen könnten, vorstellbar. Weiterhin könnten zweikernige Komplexe mit unterschiedlichen Metallkomplexfragmenten wie z.B. Verbindungen der Form $[\text{M}(\text{bpy})_2(\mu\text{-abpy})\text{M}(\text{cym})\text{Cl}]^{2+}$ (M = Os, Ru) dargestellt und bezüglich der Metall-Metall-Wechselwirkung untersucht werden.

Anhang A

Kristallstrukturtabellen

	Cu(Q_a)₂	Cu(Q_z)₂	Ni(Q_v)₂	Pt(Q_v^{N,S})₂	Pt(Q_v)₂
Summenformel	C ₄₂ H ₅₄ CuN ₂ O ₄	C ₄₂ H ₅₄ CuN ₂ O ₂ S ₂	C ₄₂ H ₅₄ NiN ₂ O ₂ S ₂	C ₄₂ H ₅₆ N ₂ O ₂ PtS ₂	C ₄₂ H ₅₄ N ₂ O ₂ PtS ₂ x 2 CH ₃ CN
M_r	714.41	746.53	741.70	878.08	960.19
Temperatur (K)	173(2)	100(2)	100(2)	100(2)	173(2)
λ (Å)	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071
Habitus [mm]	0.3 x 0.3 x 0.3	0.2 x 0.2 x 0.1	1.0 x 0.1 x 0.1	0.5 x 0.45 x 0.4	0.6 x 0.6 x 0.25
Farbe	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün	gelb	blau
Form	Block	Plättchen	Nadel	Block	Plättchen
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2₁/n</i>
a, b, c (Å)	23.912(6)	5.8774(3)	23.7468(9)	14.158(2)	12.307(2)
	13.712(2)	12.982(2)	13.5184(8)	15.344(2)	13.922(2)
	12.129(3)	13.746(2)	12.4316(6)	17.467(2)	14.354(2)
α, β, γ (°)	90	106.244(3)	90	81.029(9)	90
	96.50(2)	97.870(5)	97.117(3)	84.615(8)	110.45(2)
	90	98.955(5)	90	84.029(9)	90
V (Å³)	3951.3(2)	976.5(2)	3960.4(3)	3662.3(4)	2304.2(6)
Z	4	1	4	3	2
F(000)	1524	397	1584	1344	980
D (g cm⁻³)	1.201	1.270	1.244	1.194	1.384
μ (mm⁻¹)	0.594	0.703	0.632	2.99	3.175
Gem. Θ-Bereich (°)	2.34 – 26.00	3.07 – 28.33	3.83 – 28.27	1.81 – 26.00	1.88 – 25.00
Indexbereich h,k,l	- 6 ≤ h ≤ 29	- 7 ≤ h ≤ 7	- 31 ≤ h ≤ 31	- 16 ≤ h ≤ 17	- 13 ≤ h ≤ 14
	- 4 ≤ k ≤ 16	- 17 ≤ k ≤ 17	- 18 ≤ k ≤ 17	- 18 ≤ k ≤ 18	- 16 ≤ k ≤ 16
	- 14 ≤ l ≤ 14	- 18 ≤ l ≤ 18	- 16 ≤ l ≤ 14	- 21 ≤ l ≤ 21	- 17 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	4536	8775	26813	14287	8271
Unabhängige Reflexe	3876	4800	4861	13694	4046
Daten/Resta./Param.	2608/0/230	2285/0/308	4047/0/231	9535/30/701	2731/6/258
R[F² > 2σ(F²)]	0.1368	0.2425	0.3358	0.1196	0.1385
wR(F²)	0.1293	0.2284	0.3446	0.1159	0.1330
GOF (für F²)	0.904	1.075	1.132	0.906	0.952
R_{int}	0.0529	0.1117	0.1638	0.0470	0.0548
R_{ges}	0.0785	0.1789	0.1806	0.0603	0.0735
Δσ_{max}; Δσ_{min} (e Å⁻³)	0.910, -0.535	0.677; -0.925	2.635; -1.612	1.863; -1.828	1.621; -7.925

	Pd(Q_v)₂	Pd(Q_v)₂	Pd(Q_a)₂	Pd(Q_v)NEt₃	Pt(Q_v)NEt₃
Summenformel	C ₄₂ H ₅₄ N ₂ O ₂ PdS ₂ x 2 CH ₃ CN	C ₄₂ H ₅₄ N ₂ O ₂ PdS ₂	C ₄₂ H ₅₄ N ₂ O ₄ Pd x CH ₃ CN	C ₂₇ H ₄₂ N ₂ OPdS	C ₂₇ H ₄₄ N ₂ OPtS
M_r	871.50	789.39	798.33	549.09	637.78
Temperatur (K)	100(1)	100(1)	100(2)	100(2)	100(2)
λ (Å)	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071
Habitus [mm]	0.04 x 0.07 x 0.1	0.04 x 0.07 x 0.1	0.4 x 0.4 x 0.35	0.2 x 0.2 x 0.2	0.1 x 0.1 x 0.05
Farbe	blau	blau	blau	grün	grün
Form	Block	Block	Block	Block	Plättchen
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>R</i> $\bar{3}$
<i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)	12.2290(5)	7.9951(3)	15.221(3)	11.570(4)	36.450(4)
	13.8296(5)	9.0123(4)	10.466(2)	19.104(7)	36.453(4)
	14.1880(5)	14.5933(4)	26.525(5)	12.828(4)	10.943(2)
<i>α</i>, <i>β</i>, <i>γ</i> (°)	90	86.801(2)	90	90	90
	110.335(2)	87.492(2)	97.40(3)	109.87(2)	90
	90	82.749(3)	90	90	120
V (Å³)	2249.9(2)	1040.75(6)	4190.0(2)	2666.7(2)	12593.7(3)
Z	2	1	4	4	18
F(000)	916	414	1680	1152	5760
D (g cm⁻³)	1.286	1.259	1.266	1.386	1.514
μ (mm⁻¹)	0.545	0.581	0.486	0.795	5.108
Gem. Θ-Bereich (°)	3.40 – 28.17	2.61 – 28.19	2.92 – 27.98	3.54 – 28.28	2.02 – 28.15
Indexbereich <i>h</i>,<i>k</i>,<i>l</i>	- 16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	- 10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	- 20 ≤ <i>h</i> ≤ 20	- 15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	- 13 ≤ <i>h</i> ≤ 14
	- 16 ≤ <i>k</i> ≤ 18	- 11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	- 13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	- 25 ≤ <i>k</i> ≤ 25	- 16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	- 18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	- 19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	- 34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	- 17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	- 17 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	10015	9445	35588	42896	55113
Unabhängige Reflexe	5450	5081	10045	6574	6958
Daten/Resta./Param.	4413/0/359	4093/0/331	8116/0/484	5444/0/300	5655/0/434
R[F² > 2σ(F²)]	0.1160	0.0795	0.1367	0.1201	0.1001
wR(F²)	0.1229	0.0873	0.1266	0.1221	0.1221
GOF (für F²)	1.239	1.046	0.957	1.113	1.045
R_{int}	0.0597	0.0405	0.0437	0.0625	0.0422
R_{ges}	0.0810	0.0632	0.0596	0.0805	0.0600
Δσ_{max}; Δσ_{min} (e Å⁻³)	0.600; -0.974	0.713; -0.544	1.188/ -1.296	0.923; -0.920	3.74; -2.96

	Pd(TMDA)Cl ₂	[IrCp*Q _v]	[IrCp*Q _v]PF ₆	[IrCp*Q _x]	[RhCp*Q _v]
Summenformel	C ₇ H ₉ Cl ₂ NPdS	C ₃₁ H ₄₂ IrNOS	C ₃₁ H ₄₂ F ₆ IrNOPS x CH ₂ Cl ₂	C ₃₀ H ₄₀ IrNO	C ₃₁ H ₄₂ NORhS
M_r	316.51	668.92	898.81	622.83	579.63
Temperatur (K)	100(2)	100(1)	100(2)	173(2)	173(2)
λ (Å)	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071
Habitus [mm]	0.1 x 0.1 x 0.05	0.09 x 0.06 x 0.04	0.35 x 0.3 x 0.1	0.3 x 0.3 x 0.13	0.3 x 0.3 x 0.2
Farbe	orange	orangerot	dunkelrot	orangerot	dunkelblau
Form	Block	Block	Plättchen	Plättchen	Block
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)	10.4374(2)	10.7134(2)	9.6785(2)	25.908(4)	10.804(2)
	11.8183(2)	22.2774(3)	11.6660(4)	10.397(2)	22.468(5)
	13.3311(2)	13.2353(2)	31.090(2)	22.665(4)	13.418(3)
<i>α</i>, <i>β</i>, <i>γ</i> (°)	94.06(2)	90	90	90	90
	110.36(2)	113.10(2)	96.01(2)	114.31(2)	113.13(2)
	94.97(2)	90	90	90	90
V (Å³)	1526.88(5)	2905.64(6)	3491.2(2)	5564.2(2)	2995.4(2)
Z	6	4	4	8	4
F(000)	924	1344	1788	2496	1216
D (g cm⁻³)	2.65	1.529	1.710	1.487	1.285
μ (mm⁻¹)	2.50	4.690	4.142	4.820	0.662
Gem. Θ-Bereich (°)	3.33 – 28.15	2.28 – 28.38	1.32 – 27.83	0.86 – 26.00	1.88 – 26.00
Indexbereich <i>h</i>,<i>k</i>,<i>l</i>	- 16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	- 14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	- 12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	- 31 ≤ <i>h</i> ≤ 29	0 ≤ <i>h</i> ≤ 13
	- 16 ≤ <i>k</i> ≤ 18	- 29 ≤ <i>k</i> ≤ 29	- 15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	- 12 ≤ <i>k</i> ≤ 0	0 ≤ <i>k</i> ≤ 27
	- 18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	- 17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	- 40 ≤ <i>l</i> ≤ 40	- 0 ≤ <i>l</i> ≤ 27	- 16 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	13413	14102	15187	11181	6180
Unabhängige Reflexe	7398	7238	8201	10885	5867
Daten/Resta./Param.	6527/0/434	5917/0/317	5499/0/407	6854/12/617	4853/0/328
R[F² > 2σ(F²)]	0.0865	0.0484	0.0982	0.1967	0.1313
wR(F²)	0.0910	0.0512	0.1096	0.2062	0.1361
GOF (für F²)	1.06	1.039	0.986	0.974	1.016
R_{int}	0.0348	0.0255	0.0469	0.0813	0.0477
R_{ges}	0.0418	0.0397	0.0882	0.1059	0.0565
Δσ_{max}; Δσ_{min} (e Å⁻³)	1.687; -1.405	1.411; -0.980	1.311; -2.679	6.264; -8.174	0.951; -1.467

	[RhCp*Q _a]	[RhCp*Q _x]	Ir(Q _v) ₂	Rh(Q _v) ₂	Os(Q _v) ₂
Summenformel	C ₃₁ H ₄₂ N ₂ O ₂ Rh	C ₃₀ H ₄₀ NORh	C ₄₂ H ₅₄ IrN ₂ O ₂ S ₂ x 2 CH ₃ CN	C ₄₁ H ₅₁ N ₂ O ₂ RhS ₂	C ₄₂ H ₅₄ N ₂ O ₂ OsS ₂ x 2 CH ₂ Cl ₂
M_r	563.57	533.54	957.30	770.87	1067.25
Temperatur (K)	100(1)	173(2)	100(2)	100(1)	173(2)
λ (Å)	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071
Habitus [mm]	0.2 x 0.18 x 0.18	0.4 x 0.2 x 0.2	0.3 x 0.3 0.28	0.35 x 0.35 x 0.3	0.6 x 0.35 x 0.3
Farbe	dunkelblau	dunkelblau	braun	braun	schwarz
Form	Block	Stäbchen	Block	Block	Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>
a, b, c (Å)	10.695(2)	25.841(4)	21.5732(3)	20.8724(4)	21.826(3)
	22.323(5)	10.383(2)	10.43550(10)	9.7971(3)	10.617(2)
	12.948(3)	22.668(3)	21.1001(3)	20.4197(4)	21.663(3)
α, β, γ (°)	90	90	90	90	90
	113.10(3)	114.26(2)	111.3230(10)	114.9140(10)	110.861(9)
	90	90	90	90	90
V (Å³)	2843.4(2)	5544.4(2)	4425.03(10)	3787.0(2)	4690.6(2)
Z	4	8	4	4	4
F(000)	1184	2240	1956	1616	2112
D (g cm⁻³)	1.316	1.278	1.437	1.352	1.477
μ (mm⁻¹)	0.627	0.637	3.152	0.598	3.072
Gem. Θ-Bereich (°)	2.76 – 28.13	1.97 – 26.00	1.10 – 27.84	2.99 – 26.35	2.01 – 25.50
Indexbereich h,k,l	- 14 ≤ h ≤ 14	- 31 ≤ h ≤ 29	- 28 ≤ h ≤ 28	- 26 ≤ h ≤ 25	- 26 ≤ h ≤ 24
	- 29 ≤ k ≤ 27	- 12 ≤ k ≤ 0	- 13 ≤ k ≤ 12	- 12 ≤ k ≤ 10	- 12 ≤ k ≤ 0
	- 16 ≤ l ≤ 16	0 ≤ l ≤ 27	- 27 ≤ l ≤ 27	- 25 ≤ l ≤ 25	0 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	12661	11139	19601	13643	8971
Unabhängige Reflexe	6865	10843	10465	7579	8721
Daten/Resta./Param.	3662/0/323	6225/0/617	8061/0/735	5522/0/430	6229/0/496
R[F² > 2σ(F²)]	0.1352	0.0861	0.0594	0.1397	0.1052
wR(F²)	0.1762	0.0912	0.0658	0.1650	0.1085
GOF (für F²)	1.141	0.819	1.044	1.176	0.899
R_{int}	0.0776	0.0382	0.0319	0.0679	0.0440
R_{ges}	0.1158	0.0727	0.0559	0.1104	0.0607
Δσ_{max}; Δσ_{min} (e Å⁻³)	1.257, -0.884	0.603; -1.018	1.520; -1.090	1.313; -1.205	2.662; -3.739

	Ru(Q_v)₂	Os(Q_s)₃	H₂Q_v	abpy-Me	abpy-CN
Summenformel	C ₄₂ H ₅₄ N ₂ O ₂ RuS ₂	C ₆₀ H ₇₅ N ₃ O ₃ Os	C ₂₄ H ₂₆ NOS	C ₁₂ H ₁₂ N ₄	C ₁₂ H ₆ N ₆
M_r	784.06	1076.43	376.52	212.26	234.23
Temperatur (K)	172(2)	100(1)	173(2)	100(2)	100(2)
λ (Å)	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071
Habitus [mm]	0.35 x 0.35 x 0.3	0.3 x 0.3 x 0.3	0.5 x 0.5 x 0.5	0.2 x 0.1 x 0.1	0.4 x 0.1 x 0.1
Farbe	violett	schwarz	farblos	orange	orange
Form	Block	Block	Block	Block	Nadel
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
a, b, c (Å)	21.708(4)	13.05450(10)	9.437(3)	3.9590(3)	4.3825(9)
	10.614(2)	17.3817(2)	8.219(2)	12.4006(8)	10.944(2)
	21.393(3)	23.3892(3)	25.459(7)	10.6503(6)	11.125(2)
α, β, γ (°)	90	90	90	90	90
	110.660(9)	90	90.15(2)	91.611(4)	98.36(3)
	90	90	90	90	90
V (Å³)	4612.2(2)	5307.2(2)	1974.9(2)	522.66(6)	527.9(2)
Z	4	4	4	2	2
F(000)	1648	2224	804	224	240
D (g cm⁻³)	1.129	1.347	1.266	1.349	1.474
μ (mm⁻¹)	0.462	2.449	0.177	0.086	0.098
Gem. Θ-Bereich (°)	2.03 – 25.50	1.46 – 26.72	2.16 – 26.50	7.58 – 28.14	3.70 – 28.10
Indexbereich h,k,l	- 26 ≤ h ≤ 24	- 31 ≤ h ≤ 29	0 ≤ h ≤ 11	- 5 ≤ h ≤ 5	- 5 ≤ h ≤ 5
	- 12 ≤ k ≤ 0	- 12 ≤ k ≤ 0	0 ≤ k ≤ 10	- 16 ≤ k ≤ 16	- 14 ≤ k ≤ 14
	0 ≤ l ≤ 25	0 ≤ l ≤ 27	- 31 ≤ l ≤ 31	- 14 ≤ l ≤ 14	- 14 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	8824	11233	4330	2294	2464
Unabhängige Reflexe	8575	11233	4077	1247	1289
Daten/Resta./Param.	6514/0/456	10526/0/604	2358/0/333	1053/0/97	880/0/82
R[F² > 2σ(F²)]	0.0957	0.0522	0.1207	0.1173	0.1139
wR(F²)	0.0980	0.0538	0.1295	0.1279	0.1287
GOF (für F²)	0.949	1.019	0.888	1.083	0.994
R_{int}	0.0396	0.0271	0.0519	0.0462	0.447
R_{ges}	0.0511	0.0325	0.0918	0.0573	0.0788
Δσ_{max}; Δσ_{min} (e Å⁻³)	1.237; -1.139	0.969; -1.124	0.232; -0.245	0.367; -0.219	0.280; -0.222

	abpy-NO₂Cl	[(abpy-Me)Os (bpy)₂](PF₆)₂	[(abbi)Os (bpy)₂](PF₆)₂	[(abpy-Br)Ru (bpy)₂](PF₆)₂	[(abpy-Me)Os (bpy)₂](PF₆)₂
Summenformel	C ₁₀ H ₄ Cl ₂ N ₆ O ₄	C ₃₂ H ₂₈ F ₁₂ N ₈ OsP ₂	C ₃₆ H ₃₀ F ₁₂ N ₁₀ OsP ₂ x CH ₂ Cl ₂	C ₃₀ H ₂₂ Br ₂ F ₁₂ N ₈ RuP ₂ x CH ₂ Cl ₂	C ₃₂ H ₂₈ F ₁₂ N ₈ RuP ₂ x CH ₂ Cl ₂
M_r	343.09	1004.76	1167.77	1130.31	1042.52
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)	173(2)	1738(2)
λ (Å)	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071	0.71071
Habitus [mm]	0.4 x 0.1 x 0.08	0.3 x 0.3 x 0.3	0.25 x 0.2 x 0.05	0.45 x 0.4 x 0.2	0.45 x 0.4 x 0.4
Farbe	orange	schwarz	schwarz	dunkelrot	dunkelrot
Form	Nadel	Block	Plättchen	Plättchen	Plättchen
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> bcn	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> bcn
<i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)	7.962(2)	15.093(3)	16.675(3)	42.954(6)	15.330(4)
	7.068(2)	23.713(5)	10.110(2)	12.441(2)	24.177(6)
	11.681(2)	21.819(4)	25.382(5)	20.319(3)	22.303(6)
α, β, γ (°)	90	90	90	90	90
	109.35(3)	90	102.51(3)	114.70(2)	90
	90	90	90	90	90
V (Å³)	620.3(2)	7809(3)	4177.3(2)	9865(2)	8266(4)
Z	2	8	4	8	4
F(000)	344	3920	2288	4416	4164
D (g cm⁻³)	1.837	1.709	1.857	2.186	1.675
μ (mm⁻¹)	0.555	3.440	3.355	0.874	0.743
Gem. Θ-Bereich (°)	8.02 – 28.18	3.06 – 28.31	1.64 – 23.27	1.04 – 26.00	1.82 – 26.00
Indexbereich <i>h</i>,<i>k</i>,<i>l</i>	- 10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	- 19 ≤ <i>h</i> ≤ 20	- 18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	- 1 ≤ <i>h</i> ≤ 52	0 ≤ <i>h</i> ≤ 18
	- 9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	- 31 ≤ <i>k</i> ≤ 31	- 11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	- 1 ≤ <i>k</i> ≤ 15	- 29 ≤ <i>k</i> ≤ 0
	- 15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	- 29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	- 28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	- 25 ≤ <i>l</i> ≤ 22	0 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	2765	18035	11435	11021	8274
Unabhängige Reflexe	1478	9658	5988	9639	8105
Daten/Resta./Param.	1120/0/100	6424/0/496	3956/45/569	4725/0/526	5968/0/539
R[F² > 2σ(F²)]	0.1326	0.1019	0.1949	0.1524	0.1700
wR(F²)	0.1443	0.1100	0.2201	0.1670	0.1780
GOF (für F²)	1.503	1.066	1.112	0.851	1.050
R_{int}	0.0593	0.0405	0.0911	0.0687	0.0573
R_{ges}	0.0906	0.0718	0.1431	0.1213	0.0734
Δσ_{max}; Δσ_{min} (e Å⁻³)	0.426; -0.464	1.599; -1.019	2.152; -1.450	1.596; -1.832	1.163; -0.997

	[[Os(Cl)(cym)]₂(μ-abpy-Me)]PF₆	[[Os(CH₃CN)(cym)]₂(μ-abpy-CN)](PF₆)₂
Summenformel	C ₃₂ H ₃₈ Cl ₂ F ₆ N ₄ Os ₂ P	C ₃₆ H ₄₀ F ₁₂ N ₈ Os ₂ P ₂ x 2 CH ₃ CN
M_r	537.47	1337.21
Temperatur (K)	100(2)	173(2)
λ (Å)	0.71071	0.71071
Habitus [mm]	0.35 x 0.32 x 0.15	0.45 x 0.4 x 0.4
Farbe	schwarz	schwarz
Form	Block	Block
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a, b, c (Å)	8.7591(5)	9.147(3)
	9.5610(6)	10.524(5)
	10.6532(6)	12.963(4)
α, β, γ (°)	79.877(4)	73.34(3)
	77.249(4)	89.39(2)
	80.970(4)	81.01(3)
V (Å³)	850.10(9)	1180.0(8)
Z	2	1
F(000)	513	646
D (g cm⁻³)	2.100	1.882
μ (mm⁻¹)	7.734	5.536
Gem. Θ-Bereich (°)	5.40 – 26.37	2.05 – 26.00
Indexbereich h,k,l	- 10 ≤ h ≤ 10	0 ≤ h ≤ 11
	- 11 ≤ k ≤ 11	- 12 ≤ k ≤ 12
	-13 ≤ l ≤ 13	- 15 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	6233	4852
Unabhängige Reflexe	3434	4553
Daten/Resta./Param.	2896/0/214	3214/0/303
R[F² > 2σ(F²)]	0.1336	0.1184
wR(F²)	0.1470	0.1256
GOF (für F²)	1.045	0.913
R_{int}	0.0544	0.0542
R_{ges}	0.0694	0.0853
Δσ_{max}; Δσ_{min} (e Å⁻³)	3.608; -2.223	2.759; -2.875

Anhang B

Literatur

- | | | |
|-------|--|--|
| [1] | <i>B. Rosenberg, L. Van Camp, T. Krigas</i> | <i>Nature</i> , 1965 , 205, 698 |
| [2] | <i>B. Rosenberg, L. Van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour</i> | <i>Nature</i> , 1969 , 222, 385 |
| [3] | <i>W. I. Sundquist, S. J. Lippard</i> | <i>Coord. Chem. Rev.</i> , 1990 , 100, 293 |
| [4] | <i>R. A. Alderden, M. D. Hall, T. W. Hambley</i> | <i>J. Chem. Educ.</i> , 2006 , 83, 728 |
| [5] | <i>P. Umopathy</i> | <i>Coord. Chem. Rev.</i> , 1989 , 95, 129 |
| [6] | <i>A. Levina, A. Mitra, P. A. Lay</i> | <i>Metallomics</i> , 2009 , 1, 458 |
| [7]a | <i>F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, W. P. Rogers, J. H. Koch</i> | <i>Nature</i> , 1952 , 19, 190 |
| [7]b | <i>F.P. Dwyer, E. Mayhew, E. M. F. Roe, A. Shulman</i> | <i>Br. J. Cancer</i> , 1965 , 19, 195 |
| [8]a | <i>A. F. A. Peacock, P. J. Sadler</i> | <i>Chem. Asian. J.</i> , 2008 , 270, 42 |
| [8]b | <i>E. Reisner, V. B. Arion, B. K. Keppler, A. J. L. Pombeiro</i> | <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 2008 , 361, 1569 |
| [9]a | <i>W. H. Ang, P. J. Dyson</i> | <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 2006 , 4003 |
| [9]b | <i>S. J. Dougan, P. J. Sadler</i> | <i>Chimia</i> , 2007 , 61, 704 |
| [10]a | <i>R. Fernandez, M. Melchart, A. Habtemariam, S. Parson, P. J. Sadler</i> | <i>Chem. Eur. J.</i> , 2004 , 10, 5173 |
| [10]b | <i>C. Scolaro, A. Bergamo, M. Cocchietto, A. B. Caplin, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, G. Sava, P. J. Dyson</i> | <i>Dalton Trans.</i> , 2007 , 5056 |
| [11] | <i>S. J. Dougan, A. Habtemariam, S. E. McHale, S. Parsons, P. J. Sadler</i> | <i>Proc. Natl. Acad. Sci.</i> , 2008 , 105, 11628 |
| [12]a | <i>A. C. G. Hotze, M. Bacac, A. H. Velders, B. A. J. Jansen, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk</i> | <i>J. Med. Chem.</i> , 2003 , 46, 1743 |
| [12]b | <i>A. C. G. Hotze, E. P. L. van der Geer, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk</i> | <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 2005 , 2648 |
| [13] | <i>M. Wang, C. J. Li</i> | <i>Top. Organomet. Chem.</i> , 2004 , 11, 321 |
| [14] | <i>T. M. Trnka, R. H. Grubbs</i> | <i>Acc. Chem. Res.</i> , 2001 , 34, 18 |
| [15] | <i>J. G. Vos, J. M. Kelly</i> | <i>J. Chem Soc. Dalton Trans.</i> , 2006 , 4869 |
| [16]a | <i>C. Creutz, H. J. Taube</i> | <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1969 , 91, 3988 |
| [16]b | <i>C. Creutz, H. J. Taube</i> | <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1973 , 95, 1086 |
| [16]c | <i>K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer</i> | <i>Chem. Rev.</i> , 2001 , 101, 2655 |
| [16]d | <i>W. Kaim, G. K. Lahiri</i> | <i>Angew. Chem.</i> , 2007 , 119, 1778 |
| [17]a | <i>W. Kaim, J. Rall</i> | <i>Angew. Chem.</i> , 1996 , 108, 47 |
| [17]b | <i>W. Kaim, B. Schwederski</i> | |

- Bioanorganische Chemie*, 1991, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart
- [17]c *K. Severin, R. Bergs, W. Beck*
Angew. Chem., 1998, 110, 1722
- [17]d *Verschiedene Autoren*
J. Chem. Educ., 1985, 62, 916
- [18] *P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif*
J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6273
- [19]a *W. Kaim, B. Schwederski*
Pure Appl. Chem., 2004, 76, 351
- [19]b *W. Kaim, B. Schwederski*
Coord. Chem. Rev., 2010, 254, 1580
- [20]a *C. K. Jorgensen*
Coord. Chem. Rev., 1988, 84, 85
- [20]b *M. D. Ward, J. A. McCleverty*
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2002, 275
- [21]a *W. P. Schaefer*
Inorg. Chem., 1968, 1, 725
- [21]b *S. Schmidt, F. W. Heinemann, A. Grohmann*
Eur. J. Inorg. Chem., 2000, 1657
- [21]c *C. J. Cramer, W. B. Tolmann*
Acc. Chem. Res., 2007, 40, 1657
- [22]a *A. Want, T. Schnepfenseper, G. Stochel, R. van Eldik, E. Bill, K. Wieghardt*
Inorg. Chem., 2002, 47, 4
- [22]b *J. A. McCleverty*
Coord. Chem. Rev., 2004, 104, 403
- [22]c *I. Ivanovic-Burmazovic, R. van Eldik*
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2008, 5975
- [22]d *J. H. Enemark, R.D. Feltham*
Coord. Chem. Rev., 1974, 13, 339
- [23] *P. Chaudhuri, C. N. Verdani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt*
J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 2213
- [24] *F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann*
Advanced Inorganic Chemistry, 1999, 6th ed. Wiley, New York
- [25]a *R. Resta*
Nature, 2008, 453, 735
- [25]b *M. Jansen, U. Wedig*
Angew. Chem., 2008, 120, 1722
- [25]c *G. Aullon, S. Alvares*
Theor. Chem. Acc., 2009, 123, 67
- [26]a *C. G. Pierpont, C. W. Lange*
Prog. Inorg. Chem., 1994, 41, 331
- [26]b *C. G. Pierpont,*
Coord. Chem. Rev., 2001, 95, 216
- [26]c *W. P. Griffith*
Trans. Met. Chem., 1993, 18, 250
- [26]d *A. L. Balch*
J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 2723
- [26]e *S. Battacharya, P. Gupta, F. Basuli, C. G. Pierpont*
Inorg. Chem., 2002, 41, 5810
- [26]f *A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov*
Coord. Chem. Rev., 2009, 253, 291
- [26]g *C. G. Pierpont, R. M. Buchanaon*
Coord. Chem. Rev., 1981, 38, 45
- [26]h *W. Kaim*
Coord. Chem. Rev., 1987, 76, 187
- [26]i *P. Chaudhuri, K. Wieghardt, T. Weyhermüller, T. K. Paine, S. Mukherjee, C. Mukerjee*
Biol. Chem., 2005, 386, 1023
- [27]a *E. R. Redfearn, J. Burgos*
Nature, 1966, 209, 711

- [27]b **H. Ishikita, G. Morra, E. W. Knapp**
Biochemistry, **2003**, *42*, 3882
- [28] **N. V. Loginova, T. V. Koval'chuk, R.A. Zheldakova, N. P. Osipovich, V. L. Sorokin, G. I. Polozov, G. A. Ksendova, G. K. Glushonok, A. A. Chernyavskaya, O. I. Shadyro**
Bioorg. Med. Chem. Let., **2006**, *16*, 5403
- [29]a **M. Y. M. Pau, M. I. Davis, A. M. Orville, J. D. Lipscomp, E. I. Solomon**
J. Am. Chem. Soc., **2007**, *129*, 1944
- [29]b **T. Borowski, P. E. M. Siegbahn**
J. Am. Chem. Soc., **2006**, *128*, 12941
- [30]a **B. J. Brazeau, B. J. Johnson, C. M. Wilmot,**
Arch. Biochem. Biophys., **2004**, *428*, 22
- [30]b **D. M. Dooley, M. A. McGuirl, D. E. Brown, P. N. Turowski, W. McIntire, P. F. Knowles**
Nature, **1991**, *349*, 262
- [30]c **J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim**
Chem. Eur. J., **1999**, *10*, 2802
- [31] **P. Chaudhuri, K. Wiegardt**
Prog. Inorg. Chem., **2001**, *50*, 151
- [32]a **C. N. Verani, S. Gallert, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wiegardt**
Chem. Commun., **1999**, 1747
- [32]b **H. Chun, C. N. Verani, P. Chaudhuri, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wiegardt**
Inorg. Chem., **2001**, *40*, 4157
- [32]c **H. Chun, P. Chaudhuri, T. Weyhermüller, K. Wiegardt**
Angew. Chem., **2001**, *113*, 2552
- [32]d **H. Chun, P. Chaudhuri, T. Weyhermüller, K. Wiegardt**
Inorg. Chem., **2002**, *41*, 4295
- [32]e **H. Chun, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wiegardt**
Inorg. Chem., **2002**, *41*, 5091
- [32]f **K.S. Min, T. Weyhermüller, K. Wiegardt**
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **2003**, 1126
- [33]a **S. Ye, B. Sarkar, F. Lissner, T. Schleid, J. van Slageren, J. Fiedler, W. Kaim**
Angew. Chem., **2005**, *117*, 2103
- [33]b **S. Ye**
Dissertation, **2005**
- [34] **P. Espinet, P. M. Bailey, P. M. Maitlis**
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1979**, 1542
- [35]a **M. R. Ringenberg, S. L. Kokatam, Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss**
J. Am. Chem. Soc., **2008**, *130*, 788
- [35]b **W. Kaim, M. Sieger, S. Greulich, B. Sarkar, J. Fiedler, S. Zalis**
J. Organomet. Chem., **2010**, *695*, 2010
- [36]a **M. B. Hursthouse, T. Fram, L. New, W. P. Griffith, A. J. Nielson**
Transition Met. Chem., **1978**, *3*, 255
- [36]b **S. Bhattacharya, C. G. Pierpont**
Inorg. Chem., **1991**, *30*, 2906
- [36]c **A. J. Nielson, W. P. Griffith**
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1978**, 1501
- [36]d **S. Bhattacharya, S. R. Boone, G. A. Fox, C. P. Pierpont**
J. Am. Chem. Soc., **1990**, *112*, 1088
- [37]a **S. Kokatam, T. Weyhermüller, E. Bothe, P. Chaudhuri, K. Wiegardt**
Inorg. Chem., **2005**, *44*, 3709
- [37]b **R. M. Buchanan, J. Clafin, C. G. Pierpont**
Inorg. Chem., **1983**, *22*, 2552
- [37]c **M. W. Lynch, M. Valentine, D. N. Hendrickson**
J. Am. Chem. Soc., **1982**, *104*, 6982
- [37]d **R. M. Buchanan, C. P. Pierpont**
J. Am. Chem. Soc., **1980**, *102*, 4951
- [37]e **E. Bill, E. Bothe, P. Chaudhuri, K. Chlopek, D. Herebian, S. Kokatam, K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wiegardt**
Chem. Eur. J., **2005**, *11*, 204
- [38]a **S. K. Larson, C. G. Pierpont**

- [38]b *P. Chadhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, K. Wieghardt*
J. Am. Chem. Soc., **1988**, *110*, 1827
- [38]c *Chaudhuri, M. Hess, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt*
Angew. Chem., **1999**, *111*, 1095
- [38]d *L. A. deLearie, R. C. Haltiwanger, C. G. Pierpont*
Inorg. Chem., **1999**, *38*, 2781
- [38]e *D. Ruiz-Molina, J. Veciana, K. Wurst, D. N. Hendrikson, C. Rovira*
Inorg. Chem., **1989**, *38*, 2781
- [39]a *W. Kaim*
Coord. Chem. Rev., **2001**, *219*, 463
- [39]b *D. A. Baldwin, A. B. P. Lever, R. V. Parish*
Inorg. Chem., **1969**, *8*, 107
- [39]c *A. Kirpal, L. Reiter*
Ber. Dtsch. Chem. Ges., **1927**, *60*, 664
- [39]d *M. Heilmann*
Dissertation, **1997**
- [39]e *N. Doslik, T. Sixt, W. Kaim*
Angew. Chem., **1998**, *110*, 2125
- [40]a *P.-O. Astrand, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, K. L. Bak, S. P. A. Sauer*
J. Am. Chem. Soc., **2000**, *122*, 3482
- [40]b *O. Thielmann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus*
Organomet., **2009**, *28*, 2799
- [41]a *A. Natensohn*
Azobenzen-Containing Materials, **1999**, Wiley VHC, Weinheim
- [41]b *L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio*
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1999**, 1799
- [41]c *M. Rikukawa, D. Matuzaki, N. Nakagawa, K. Sanui, N. Ogata*
Synth. Met., **1995**, *71*, 2279
- [42] *A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, L. Carlucci, P. Mercandelli, D. M. Proserpio, H. Keneko, H. Kanoh*
Phys. Chem. Let. B, **2006**, *110*, 25565
- [43] *Y. J. Cheng, S. H. Yang, C.-S. Hsu*
Chem. Rev., **2009**, *109*, 5868
- [44] *A. D. Goodman, T. R. Brow, R. T. Schapirvo, S. R. Schmid, R. Cohen, L. N. Mairucci, A. R. Blight*
Lancet, **2009**, *373*, 732
- [45]a *L. S. Kelso, D. A. Reitsma, F. R. Keene*
Inorg. Chem., **1996**, *35*, 5144
- [45]b *B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, G. K. Lahiri, W. Kaim*
J. Am. Chem. Soc., **2008**, *130*, 3532
- [45]c *B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, W. Kaim*
Angew. Chem., **2005**, *117*, 5800
- [46]a *W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann*
Chem. Userer Zeit., **1987**, *21*, 50
- [46]b *S. Ernst*
Dissertation, **1987**
- [46]c *S. Frantz*
Dissertation, **2003**
- [47] *M. Krejčík, S. Zalis, J. Klima, D. Sykora, W. Matheis, A. Klein, W. Kaim*
Inorg. Chem., **1993**, *32*, 3362
- [48]a *V. Duprez, F. C. Krebs*
Tetrahedron Letters, **2006**, *47*, 3785
- [48]b *S.-H. Fan, Q. Li, K.-Z. Wang*
Inorg. Chim. Acta, **2009**, *362*, 5155
- [48]c *F. Aiga, T. Tada*
J. Mol. Struct., **2003**, *658*, 25
- [48]d *T. Loewenstein, N. Nonomura, T. Yoshida, E. michaelis, D. Wöhrle, J. Rathousky, M. Wark, D. Schlettwein*
J. Echem. Soc., **2010**, *153*, A699

- [48]e *W.-K. Huang, C.-W. Cheng, S.-M. Chang, Y.-P. Lee, E. W.-G. Diau*
Chem. Commun., **2010**, 46, 8992
- [48]f *W.-C. Chang, H.-S. Chen, T.-Y. Li, N.-M. Hsu, Y. S. Tingare, C.-Y. Li, Y.-C. Liu, C. Su, W.-R. Li*
Angew. Chem., **2010**, 122, 8161
- [48]g *N. Sekar, V. Y. Gehlot*
Resonance, **2010**, 819
- [48]h *S. H. Wadman, Y. M. van Leeuwen, R. W. A. Havenith, G. P. M. van Klink, G. van Koten*
Organomet., **2010**, 29, 5635
- [48]i *A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. M. Iha*
Coord. Chem. Rev., **2004**, 248, 1343
- [48]j *T. Rawling, A. McDonagh*
Coord. Chem. Rev., **2007**, 251, 1128
- [48]k *T. Yamaguchi, T. Miyabe, T. Ono, H. Arakawa*
Chem. Commun., **2010**, 46, 5802
- [48]l *M. J. Scott, J. J. Nelson, S. Caramori, C. A. Bignozzi, C. M. Elliott*
Inorg. Chem., **2007**, 46, 10071
- [49]a *B. Sarkar, W. Kaim, J. Fiedler*
J. Am. Chem. Soc., **2004**, 126, 14706
- [49]b *B. Sarkar*
Dissertation, **2005**
- [50]a *F. Baumann, W. Kaim, G. Denninger, H.-J. Kümmerer*
Organomet., **2005**, 24, 1966
- [50]b *M. Glöckle, J. Fiedler, W. Kaim*
Z. Anorg. Allg. Chem., **2001**, 627, 1441
- [50]c *F. Baumann, A. Stange, W. Kaim*
Inorg. Chem. Commun., **1998**, 1, 305
- [51] *T. Kappe, K. Burdeska, E. Ziegler*
Mh. Chem., **1965**, 97, 78
- [52] *W.-J. Wang, W.-S. Wang*
Molbank, **2003**
- [53]a *W. Kaim*
Coord. Chem. Rev., **2002**, 230, 127
- [53]b *J. E. B. Johnson, C. de Groff, R. R. Ruminski*
Inorg. Chim. Acta, **1991**, 187, 73
- [53]c *W. Kaim, S. Kohlmann*
Inorg. Chem., **1986**, 25, 3442
- [53]d *M. Schwach, H.-D. Hausen, W. Kaim*
Inorg. Chem., **1999**, 38, 2242
- [53]e *M. Glöckle, K. Hübler, H.-J. Kümmerer, G. Denninger, W. Kaim*
Inorg. Chem., **2001**, 40, 2263
- [53]f *S. Ernst, V. Kasack, W. Kaim*
Inorg. Chem., **1988**, 27, 1146
- [54]a *B. Sarkar, S. Frantz, S. Roy, M. Sieger, C. Duboc, G. Denninger, H.-J. Kümmerer, W. Kaim*
J. Mol. Struct., **2008**, 890, 133
- [54]b *T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim*
Organomet., **2001**, 20, 1437
- [54]c *W. Kaim, R. Reinhardt, J. Fiedler*
Angew. Chem., **1997**, 109, 2600
- [54]d *H. Hartmann, T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim*
J. Organomet. Chem., **2000**, 604, 267
- [54]e *C. S. Campos-Fernandez, R. Clerac, K. R. Dunbar*
Angew. Chem., **1999**, 111, 3685
- [54]f *C. S. Campos-Fernandez, R. Clerac, J.M. Kooman, D. H. Russel, K. R. Dunbar*
J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123, 773
- [55]a *I. Brady, D. Leane, H. P. Huges, R. J. Forster, T. E. Keyes*
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **2004**, 335
- [55]b *S. Maji, B. Sarkar, S. M. Mobin, J. Fiedler, W. Kaim, G. L. Lahiri*
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **2007**, 2411
- [55]c *S. Patra, B. Sarkar, S. Maji, J. Fiedler, F. A. Urbanos, R. Jimenez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri*

- [56] *L. A. Maslovskaya, D. K. Petrikevich, V. A. Timoshchuk, O. I. Shadyro*
Chem. Eur. J., **2006**, *12*, 489
- [57]a *W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, S. Zalis*
Russ. J. Gen. Chem., **1996**, *66*, 1842
- [57]b *J. Rall, W. Kaim*
Inorg. Chim. Acta, **2002**, *337*, 163
- [57]c *J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim*
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **1994**, *90*, 2905
- [57]d *J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim*
Chem. Eur. J., **1999**, *5*, 2802
- [57]e *G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. I. Nevodchikov, V. A. Kuropatov, G. T. Yee, C. G. Pierpont*
Inorg. Chem., **2001**, *40*, 2434
- [58] *G. Speier, Z. Tyeklar, P. Tothe, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont*
Inorg. Chem., **2001**, *40*, 5653
- [59]a *A. Mederos, S. Domiguez, R. Hernandez-Molina, J. Sanchiz, F. Brito*
Coord. Chem. Rev., **1999**, *193*, 913
- [59]b *J. A. McCleverty*
Prog. Inorg. Chem., **1968**, *10*, 49
- [59]c *G.N. Schrauzer*
Transition Met. Chem., **1968**, *4*, 299
- [60] *R. H. Holm, M. J. Olanov*
Prog. Inorg. Chem., **1971**, *14*, 241
- [61] *P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt*
J. Am. Chem. Soc., **2001**, *123*, 2213
- [62] *E. I. Stiefel, J. H. Waters, E. Billig, H.B. Gray*
J. Am. Chem. Soc., **1965**, *87*, 3016
- [63]a *A. L. Balch, R. H. Holm*
J. Am. Chem. Soc., **1966**, *88*, 5201
- [63]b *V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt*
Inorg. Chem., **2002**, *41*, 4179
- [63]c *D. Herebian, K. Wieghardt, F. Neese*
J. Am. Chem. Soc., **2003**, *125*, 10997
- [64] *D. Herebian, E. Bothe, F. Neese, T. Weyhermüller, K. Wieghardt*
J. Am. Chem. Soc., **2003**, *125*, 9166
- [65]a *M. Krejčík, M. Danek, F. Hartl*
J. Electroanal. Chem., **1991**, *317*, 179
- [65]b *O. Kahn, J. P. Launay*
Chemotronics, **1988**, *3*, 140
- [65]c *D. N. Hendrickson, D. M. Adams, C. C. Wu*
In Magnetism: A Supermolecular Function, **1996**, 357
- [66]a *D. Ruiz-Molina, J. Veciana, K. Wurst, D. N. Hedrikson, C. Rovira*
Inorg. Chem., **2000**, *39*, 617
- [66]b *L. F. Warren*
Inorg. Chem., **1977**, *16*, 2814
- [67] *S.-M. Peng, C.-T. Chen, D.-S. Liaw, C.-I. Chen, Y. Wang*
Inorg. Chem. Acta, **1985**, *101*, L31
- [68] *A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, M. P. Bubnov, L. G. Abakumova, G. A. Abakmov*
Inorg. Chem. Acta, **2004**, *357*, 3632
- [69]a *C. N. Verani, S. Gallert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri*
Chem. Commun., **1999**, *46*, 1747
- [69]b *K. S. Min, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt*
Inorg. Chem., **2004**, *43*, 2922
- [69]c *X. Sun, H. Chun, K. Hildenbrand, E. Bothe, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt*
Inorg. Chem., **2002**, *41*, 4295
- [70]a *S.-L. Kokatam, P. Chaudhuri, T. Weyhermüller, K. Wieghardt*
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **2007**, 373
- [70]b *A. Klein*
Dissertation, **1994**
- [70]c *A. Knödler*

- [70]c *E. W. Abel, A. R. Khan, K. Kite, K. G. Orrell, V. Sik*
Dissertation, 2002
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, 1975
- [70]d *X. Shan, J. H. Espenson*
Organomet., 2003, 22, 1250
- [71] *Holleman, Wieberg*
Lehrbuch der Anorganische Chemie, 1995, 101, 1564
- [72] *S. K. Larsen, C. G. Pierpont*
J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 1827
- [73]a *J. Best, I. V. Sazanovich, H. Adams, R. D. Bennett, E. S. Vavies, A. J. H. M. Meijer, M. Towie, S. A. Tikhomirov, O. V. Bouganov, M. D. Ward, J. A. Weinstein*
Inorg. Chem., 2010, 49, 10041
- [73]b *A. P. Meacham, K. L. Druce, Z. R. bell, M. D. Ward, J. B. Keister, A. B. P. Lever*
Inorg. Chem., 2003, 42, 7887
- [73]c *A. M. Barthram, Z. R. Reeves, J. C. Jeffrey, M. D. Ward*
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2000, 3162
- [73]d *D. E. Wheeler, J. K. McCusker*
Inorg. Chem., 1998, 37, 2296
- [73]e *S. G. Abuabara, W. W. Cady, J. B. Baxter, C. A. Schmuttenmear, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, V. S. Batista*
J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 11982
- [73]f *F. Hartl, V. Vlcek*
Inorg. Chem., 1996, 35, 1257
- [73]g *F. Hartl, V. Vlcek*
Inorg. Chem., 1992, 31, 2869
- [74] *A. J. Alistair, W. P. Griffith*
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1978, 1501
- [75] *A. J. Alistair, W. P. Griffith*
Transition Met. Chem., 1978, 3, 255
- [76] *R. Hübner*
Diplomarbeit, 2007
- [77] *A. K. Das*
Dissertation, 2009
- [78]a *S. Chakraborty, R. H. Laye, R. L. Paul, R. G. Gonnade, V. G. Puranik, M. D. Ward, G. K. Lahiri*
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2002, 1172
- [78]b *S. Ghumaan, S. Mukherjee, S. Kar, S. Roy, S. M. mobin, R. B. Sunoj, G. K. Lahiri*
Eur. J. Inorg. Chem., 2006, 4426
- [78]c *R. A. Metcalfe, L. C. G. Vasconcellos, H. Mirza, D. W. Franco, A. B. P. Lever*
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2002, 2653
- [78]d *P. R. Auburn, A. B. P. Lever*
Inorg. Chem., 1990, 29, 2551
- [79]a *Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. Trucks, H. B. Schlegel, G. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheesman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchin, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Mrozkuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Raubuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Lahama, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnaon, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. Pople*
Gaussian, Inc., 2009, Wallingford CT
- [79]b *G. te velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisberg, C. Foneseca Guerra, E. J. Baerends, J. D. Snijders, T. Ziegler*
J. Comput. Chem., 2001, 22, 931
- [79]c *ADF2009.01, SCM, Theoretical Chemistry, Amsterdam*
<http://www.scm.com>
- [79]d *J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof*

- [79]e *C. Adamo, V. Barone*
Phys. Rev. Lett., **1996**, *77*, 3865
- [79]d *L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, L. Radom*
J. Chem. Phys., **1999**, *110*, 6153
- [79]e *D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss*
Theor. Chim. Acta, **1990**, *77*, 123
- [79]f *J. M. L. Martin, A. Sundermann*
J. Chem. Phys., **2001**, *114*, 3408
- [80] *M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone*
J. Comput. Chem., **2003**, *24*, 669
- [81]a *A. D. Becke*
Phys. Rev. A, **1988**, *38*, 3098
- [81]b *J. P. Perdew*
Phys. Rev. B, **1986**, *33*, 8822
- [81]c *E. van Lenthe, A. van der Avoird, P. E. S. Wormer*
J. Chem. Phys., **1997**, *107*, 2488
- [81]d *E. van Lenthe, A. van der Avoird, P. E. S. Wormer*
J. Chem. Phys., **1998**, *108*, 4783
- [82] *P. Gutlich, A. Dai*
Angew. Chem., **1997**, *109*, 2734
- [83] *R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk*
Angew. Chem., **2008**, *118*, 4715
- [84]a *P. Chaudhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, K. Wieghardt*
Angew. Chem., **1999**, *111*, 1095
- [84]b *V. Bachler, P. Chaudhuri, K. Wieghardt*
Chem. Eur. J., **2001**, *7*, 404
- [85]a *L. A. deLearie, R. C. Haltiwanger, C. P. Pierpont*
Inorg. Chem., **1989**, *28*, 644
- [85]b *S. Bhattacharya, C. P. Pierpont*
Inorg. Chem., **1992**, *31*, 2020
- [85]c *S. Bhattacharya, S. R. Boone, C. G. Pierpont*
J. Am. Chem. Soc., **1990**, *112*, 4561
- [86] *C. L. Simpson, S. R. Boone, C. G. Pierpont*
J. Am. Chem. Soc., **1988**, *110*, 4561
- [87] *P. Chaudhuri, M. Hess, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt*
Inorg. Chem., **1999**, *38*, 2781
- [88] *Y.C. Li, S.-H. Li, H.-J. Zhang, C.-H. Sun, Y.-Z. Yu, S.-P. Pang*
J. Am. Chem. Soc., **2010**, *132*, 12173
- [89]a *R. S. Rowland, R. Taylor*
J. Phys. Chem., **1996**, *100*, 7384
- [89]b *A. Bondi*
J. Phys. Chem., **1964**, *68*, 441
- [89]c *M. Manjeera, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar*
J. Phys. Chem. A, **2009**, *113*, 5806
- [90] *M. Heimann, S. Frantz, W. Kaim, J. Fiedler, C. Duboc*
Inorg. Chem. Acta., **2006**, *359*, 821
- [91] *W. Kaim, N. Doslik, S. Frantz, T. Sixt, W. Wanner, F. Baumann, G. Denninger, H.-J. Kümmerer, C. Duboc-Toia, J. Fiedler, S. Zalis*
J. Mol. Struct., **2003**, *656*, 183
- [92] *A. D. Ryabov, V. S. Soukharev, L. Alexandrova, R. Le Lagadec, M. Pfeffer*
Inorg. Chem., **2003**, *42*, 6589
- [93] *S. H. van Rijt, A. F. A. Peacock, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, P. J. Sadler*
Inorg. Chem., **2009**, *48*, 1753
- [94]a *U. Kölle, M. Grätzel*
Angew. Chem., **1987**, *99*, 572
- [94]b *U. Kölle, B.-S. Kang, P. Infelata, P. Compte, M. Grätzel*
Chem. Ber., **1989**, *122*, 1869
- [94]c *M. Ladwig, W. Kaim*

- [94]d *W. Kaim, R. Reinhardt, M. Sieger*
J. Organomet. Chem., **1991**, *419*, 233
Inorg. Chem., **1994**, *33*, 4453
- [94]e *K. Toyohara, K. Tsuge, K. Tanaka*
Organometallics, **1995**, *14*, 5099
- [95]a *R. Ruppert, S. Hermann, E. Steckhan*
J. Chem. Soc. Chem. Commun, **1988**, 1150
- [95]b *E. Steckhan, S. Hermann, R. Ruppert, E. Dietz, M. Frede, E. Spika*
Organometallics, **1991**, *10*, 1568
- [95]c *D. Westerhausen, S. Hermann, W. Hummel, E. Steckhan*
Angew. Chem., **1992**, *104*, 1496
- [95]d *E. Steckhan, S. Hermann, R. Ruppert, J. Thömmes, C. Wandrey*
Angew. Chem., **1990**, *102*, 445
- [96] *S. Berger, A. Klein, M. Wanner, J. Fiedler, W. Kaim*
Inorg. Chem., **2000**, *39*, 2516
- [97] *F. Baumann, W. Kaim, G. Denninger, H.-J. Kümmerer, F. Fiedler*
Organometallics, **2005**, *24*, 1966
- [98] *B. Sarkar, W. Kaim, J. Fiedler, C. Duboc*
J. Am. Chem. Soc., **2004**, *126*, 14706
- [99] *D. Astruc*
Electron Transfer and Radical Processes in Transition Metal Chemistry, **1995**, Wiley VCH, New York
- [100] *P. A. Lay, R. H. Magnuson, H. Taube*
Inorg. Chem., **1988**, *27*, 2364
- [101]a *M. B. Robin, P. Day*
Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **1967**, 10
- [101]b *P. Zanello, S. Tamburini, P. A. Vigato, G. A. Mazzocchin*
Coord. Chem. Rev., **1987**, *77*, 165
- [101]c *R. J. Crutchley*
Adv. Inorg. Chem., **1994**, *41*, 273
- [101]d *K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer*
Coord. Chem. Rev., **2001**, *101*, 2655
- [102] *W. Herrendorf, H. Bäringhausen*
Programm Habitus, **1993**, Gießen, Karlsruhe
- [103]a *G. M. Scheldrick*
Acta Crystallogr., **2008**, *A46*, 112
- [103]b *G. M. Scheldrick*
SHELXL-97: Program for Crystal Structure Determination, **1997**, Universität Göttingen
- [104] *Crystal Impact*
Programm Diamond 3.0, **2001**, Bonn
- [105] *D. A. Buckingham*
Inorg Syntheses, **1986**, *24*, 293
- [106] *B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer*
Inorg. Chem., **1978**, *17*, 3334
- [107] *H. Werner, K. Zenkert*
J. Organomet. Chem., **1988**, *345*, 151
- [108] *W. A. Kiel, R. G. Ball, W. A. G. Graham*
J. Organomet. Chem., **1990**, *383*, 481
- [109] *M. Mbuyi, M. Evers, G. Tihange, A. Luxen, L. Christians*
Tetrahedron Let., **1983**, *24*, 5873
- [110] *T. Steinke, B. K. Shaw, H. Jong, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk*
Organomet., **2009**, *28*, 2830
- [111] *M. R. Ringberg, M. J. Nilges, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson*
Organomet., **2010**, *29*, 1956

Anhang C

Abkürzungsverzeichnis

abbi	2,2`-Azobis(1-methyl-1 <i>H</i> -benzol(d)imidazol)
abcp	2,2`-Azobis(5-chloropyrimidin)
abpa	2,2`-Azobis(dipyrazin)
abpy	2,2`-Azobispyridin
abpy-Br	2,2`-Azobis(5-bromopyridin)
abpy-CF ₃	2,2`-Azobis(3-trifluoromethyl)pyridin
abpy-Cl	2,2`-Azobis(4-chloropyridin)
abpy-CN	2,2`-Azobis(5-cyanopyridin)
abpy-DiMeCl	(<i>E</i>)-1,2-Azobis(3-chloro-6-(4,6-dimethyl)pyridin-2-yl)-2,4-dimethylpyridin
abpy-DiMeCl ₂	2,2`-Azobis(-5-chloro-4,6-dimethylpyridin)
abpy-Me	2,2`-Azobis(4-methylpyridin)
abpy-NO ₂ Cl	2,2`-Azobis(-5-chloro-3-nitropyridin)
abtz	1,1`-Azobis-1,2,3-triazol
acac	Acetylacetonat
azpy	Arylazopyridin
H ₂ boppz/boppz	3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5-dihydropyrazin/ 2,2`-(Pyrazin-2,5-diyl)diphenolat
H ₂ boptz/boptz	3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4,5-tetrazin/ 2,2`-(1,2,4,5-Tetrazin-3,6-diyl)diphenolat
bpym	2,5-Bis(1-phenyliminoethyl)pyrazin
bptz	3,6-Bis-(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin
bpy	2,2`-Bipyridin
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl
cym	<i>p</i> -Cymol
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
dmso	Dimethylsulfoxid
E _{1/2}	Halbstufenpotential
E _{op}	optische Anregungsenergie
E _{pa}	anodisches Peak-Potential
E _{pc}	kathodisches Peak-Potential
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
Fc ⁰ /Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
hmb	Hexamethylbenzol
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
ILCT	<i>Intra-Ligand-Charge-Transfer</i>

Im	Imidazol
Ind	Indazol
IR	Infrarot
LLCT	<i>Ligand-to-Ligand-Charge-Transfer</i>
LLIVCT	<i>Ligand-to-Ligand-Inter-Valence-Charge-Transfer</i>
LMCT	<i>Ligand-to-Metal-Charge-Transfer</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MLCT	<i>Metal-to-Ligand-Charge-Transfer</i>
MMIVCT	<i>Metal-to-Metal-Inter-Valence-Charge-Transfer</i>
MO	Molekülorbital
MOF	<i>Metal-Organic-Framework</i>
MS	Massenspektrometrie
nat.	natürlich
NEt ₃	Triethylamin
NIR	naher Infrarotbereich
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
OTTLE-Zelle	<i>optically transparent thin layer electrochemical (cell)</i>
pap	2-Phenylazopyridin
ppm	<i>parts per million</i>
Q ²⁻ /Q ⁻ /Q ⁰	Catechol/Semichinon/Chinon
H ₂ Q _a	2-(2-(Methoxyphenyl)amino-4,6-di- <i>tert</i> -butylphenol
Q _t	1-Hydroxy-2,4,6,8-tetrabutylphenoxazinyl
Q _x ²⁻	(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-oxidophenyl)(phenyl)amid
Q _y ²⁻	(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-oxidophenyl)(2-(methylthio)phenyl)amid
H ₂ Q _z	2-(3-(Methylthiophenyl)amino-4,6-di- <i>tert</i> -butylphenol
sh	Schulter
SOMO	<i>singly occupied molecular orbital</i>
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultravioletter Bereich des Lichts
Vis	<i>visible</i> ; sichtbarer Bereich des Lichts
vs.	versus

Anhang D

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2.3.1** Molekülstrukturen von $[Cu(Q_a)_2]$ (links) (Gerechnet von D. Bubrin) und $[Cu(Q_z)_2]$ (rechts). 8
- Abb. 2.4.1** Zyklovoltammogramme von $[Cu(Q_a)_2]$ bei 100 mV/s in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). Beide Zyklen ((-) erster (-) zweiter Zyklus) (links), differenziell gepulstes Voltammogramm (Mitte) sowie die Zyklovoltammogramme bei (-) 25°C und (-) -40°C mit 100 mV/s (rechts). 10
- Abb. 2.4.2** Zyklovoltammogramme des $[Cu(Q_z)_2]$ bei 100 mV/s in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). Beide Zyklen ((-) erster (-) zweiter Zyklus) (links), differenziell gepulstes Voltammogramm (Mitte) sowie die Zyklovoltammogramme (bei (-) 25°C und (-) -40°C) mit 100 mV/s (rechts). 10
- Abb. 2.5.1** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. Erste Reduktion von $[Cu(Q_a)_2]$ (links) und $[Cu(Q_z)_2]$ (rechts). 11
- Abb. 2.5.2** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. Zweite Reduktion von $[Cu(Q_a)_2]$ (links) und $[Cu(Q_z)_2]$ (rechts). 12
- Abb. 2.5.3** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. Erste Oxidation von $[Cu(Q_a)_2]$ (links) und $[Cu(Q_z)_2]$ (rechts). 12
- Abb. 2.6.1** X-Band-ESR-Spektren von $[Cu(Q_a)_2]$ bei 110 K in Dichlormethan/Toluol (1:1) (links) und in reinem Toluol (rechts). 14
- Abb. 2.6.2** X-Band-ESR-Spektren von $[Cu(Q_z)_2]$ bei 110 K in Dichlormethan/Toluol (1:1) (links) und in reinem Toluol (rechts). 14
- Abb. 2.6.3** X-Band-ESR-Spektren des $[Cu(Q_a)_2]$ bei 295 K in Toluol mit einem Überschuss Triphenylphosphan (links) und $[Cu(Q_z)_2]$ in Toluol mit einem Überschuss Triphenylphosphan (rechts). 14
- Abb. 2.6.4** Computersimulation des $[Cu(Q_z)(PPh_3)_2]$ mit $1 \times a^{63, 65}Cu = 1.7 \text{ mT}$, $1 \times a^{14}N = 0.7 \text{ mT}$, $1 \times a^1H = 0.3 \text{ mT}$ und $2 \times a^{31}P = 2.2 \text{ mT}$ und einer Linienbreite von 0.29 mT. 15
- Abb. 3.3.1** Molekülstruktur des $[Ni(Q_y)_2]$. 18
- Abb. 3.4.1** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) des $[Ni(Q_z)_2]$ (links) und $[Ni(Q_a)_2]$ (rechts) Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Raumtemperatur. 19
- Abb. 3.4.2** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) des $[Ni(Q_z)_2]$; zwei aufeinander folgende Durchläufe ((-) erster Zyklus, (-) zweiter Zyklus) ohne zwischenzeitliches Rühren bei 350 mV/s (links) und 1 V/s (rechts). 19
- Abb. 3.4.3** Differenziell gepulstes Voltammogramm in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) des $[Ni(Q_a)_2]$ (links); Zyklovoltammogramm bei -40°C mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (50, 100, 250 und 500 mV/s) (Mitte), beide Zyklen bei 100 mV/s (rechts) ((-) erster Zyklus, (-) zweiter Zyklus). 20
- Abb. 3.5.1** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von $[Ni(Q_z)_2]$ (links) und $[Ni(Q_a)_2]$ (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 22
- Abb. 3.6.1** X-Band-ESR-Spektroelektrochemie von $[Ni(Q_z)_2]^-$ (links) und $[Ni(Q_a)_2]^-$ (Mitte und rechts) in CH_2Cl_2 , (0.1 M Bu_4NPF_6). 23
- Abb. 3.6.2** X-Band-ESR-Spektroelektrochemie (Oxidation) von $[Ni(Q_z)_2]$ (links) und $[Ni(Q_a)_2]$ (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 24
- Abb. 4.3.1** Zyklovoltammogramme von $[Co(Q_y)_2]$ aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s (links) 0.5 V/s (Mitte) und 25 mV/s (rechts). 26

- Abb. 4.3.2** Zyklovoltammogramme von $[\text{Co}(\text{Q}_a)_2]$ aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s (links) 0.5 V/s (Mitte) und 25 mV/s (rechts). 26
- Abb. 4.3.3** Zyklovoltammogramme von $[\text{Co}(\text{Q}_2)_2]$ aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s (links) 0.5 V/s (Mitte) und 25 mV/s (rechts). 27
- Abb. 4.3.4** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$ (links), $[\text{Co}(\text{Q}_a)_2]$ (Mitte) und $[\text{Co}(\text{Q}_2)_2]$ (rechts); beide Zyklen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. 28
- Abb. 4.4.1** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie erste und zweite Oxidation von $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$ (links), $[\text{Co}(\text{Q}_a)_2]$ (Mitte) und $[\text{Co}(\text{Q}_2)_2]$ (rechts), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 29
- Abb. 4.4.2** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie erste und zweite Reduktion von $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$ (links), $[\text{Co}(\text{Q}_a)_2]$ (Mitte) und $[\text{Co}(\text{Q}_2)_2]$ (rechts), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 29
- Abb. 4.4.3** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie dritte Oxidation von $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$, gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 30
- Abb. 4.5.1** X-Band-ESR-Spektren des $[\text{Co}(\text{Q}_y)_2]$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts). 31
- Abb. 4.5.2** X-Band-ESR-Spektren des $[\text{Co}(\text{Q}_a)_2]$ bei 110K in Dichlormethan (links) und Toluol (Mitte) und $[\text{Co}(\text{Q}_2)_2]$ bei 110K in Dichlormethan/Toluol (1:1) (rechts). 31
- Abb. 5.2.1** ¹H-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 des $[\text{Pd}(\text{Q}_a)_2]$ mit einem Ausschnitt um 3.85 ppm der Methylethergruppe. 35
- Abb. 5.2.2** Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum bei verschiedenen Temperaturen von $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$ in CDCl_3 von 340 – 270 K (links) und *d*₇-Toluol von 360 – 240 K (rechts). 35
- Abb. 5.2.3** ¹H-NMR-Spektren in CD_2Cl_2 von $[\text{Pt}(\text{Q}_y^{\text{N,S}})_2]$ mit dem Ausschnitt des Signals der Methylethergruppe um 2.10 ppm bei 260 K (links) und 295 K (rechts). 35
- Abb. 5.3.1** Molekülstruktur des $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$ (links) und $[\text{Pt}(\text{Q}_y^{\text{N,S}})_2]$ (rechts). 36
- Abb. 5.3.2** Molekülstruktur des $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$ (links) und $[\text{Pd}(\text{Q}_a)_2]$ (rechts). 36
- Abb. 5.4.1** Zyklovoltammogramme des $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$ (links) und $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$ (rechts) mit 100 mV/s in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 38
- Abb. 5.4.2** Zyklovoltammogramme des $[\text{Pd}(\text{Q}_a)_2]$ (links) und $[\text{Pd}(\text{Q}_2)_2]$ (rechts) mit 100 mV/s in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 38
- Abb. 5.4.3** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) des $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$ bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) sowie beide Zyklen (–) erster Zyklus, (––) zweiter Zyklus (rechts). 39
- Abb. 5.5.1** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$ (links) und $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$ (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 41
- Abb. 5.5.2** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von $[\text{Pt}(\text{Q}_a)_2]$ (links) und $[\text{Pd}(\text{Q}_2)_2]$ (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 41
- Abb. 5.6.1** X-Band-ESR-Spektroskopie der in situ generierten Monoanionen von $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]^-$ (links) $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]^-$ (rechts) bei 110 K in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 43
- Abb. 5.6.2** X-Band-ESR-Spektroskopie der in situ generierten Monokationen von $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]^+$ (links) $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]^+$ (rechts) bei 110 K in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 43
- Abb. 5.6.3** X-Band-ESR-Spektroskopie des $[\text{Pd}(\text{Q}_a)_2]$ des durch in situ Elektrolyse dargestellten Monoanions bei 110 K (links) und des Monokations bei 110 K (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 43

- Abb. 5.6.4** X-Band-ESR-Spektroskopie des $[Pd(Q_2)_2]$ des durch in situ Elektrolyse dargestellten Monoanions bei 110 K (links) und des Monokations bei 110 K (Mitte) und 295 K (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 44
- Abb. 5.7.1** Molekülstrukturen von $[Pt(Q_y)NEt_3]$ (links) und $[Pd(Q_y)NEt_3]$ (rechts). 45
- Abb. 5.7.2** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von $[Pd(Q_y)NEt_3]$ (erste Oxidation oben links; zweite Oxidation unten links) und $[Pd(Q_y)_2]$ (erste Oxidation oben rechts; zweite Oxidation unten rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 45
- Abb. 5.7.3** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie $[Pt(Q_y)NEt_3]$ (erste Oxidation oben links; zweite Oxidation unten links) und $[Pt(Q_y)_2]$ (erste Oxidation oben rechts; zweite Oxidation unten rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 46
- Abb. 5.7.4** X-Band-ESR-Spektroskopie der in situ generierten Monokationen von $[Pt(Q_y)NEt_3]^+$ (links) $[Pd(Q_y)NEt_3]^+$ (rechts) bei 110 K in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 46
- Abb. 5.8.1** Fluoreszenzmessung von $[Pt(Q_y)_2]$ in CH_2Cl_2 mit einer Anregungswellenlänge von 310 nm. 47
- Abb. 5.9.1** Molekülstruktur des $[Pd(TMDA)Cl_2]$. 47
- Abb. 5.9.2** In situ UV/Vis-Messungen von $[Pd(Q_y)_2Cl_2]$ mit einem Überschuss NEt_3 (links) und 0.1 M NEt_3 (rechts). 48
- Abb. 6.2.1** 1H -NMR-Spektrum des $[Cp^*Ir^{III}Q_y^2]$ in CD_2Cl_2 . 52
- Abb. 6.2.2** 1H -NMR-Spektrum des $[Cp^*Rh^{III}Q_y^2]$ in CD_2Cl_2 . 52
- Abb. 6.2.3** 1H -NMR-Spektrum des $[Cp^*Rh^{III}Q_a^2]$ in CD_2Cl_2 . 52
- Abb. 6.2.4** 1H -NMR-Spektrum des $[Cp^*Rh^{III}Q_x^2]$ in CD_2Cl_2 . 52
- Abb. 6.3.1** Molekülstrukturen des $[Cp^*Ir^{III}Q_y^2]$ (links) und $[Cp^*Ir^{III}Q_y^2]^+$ (rechts). 53
- Abb. 6.3.2** Molekülstrukturen des $[Cp^*Ir^{III}Q_x^2]$ (links) und $[Cp^*Rh^{III}Q_y^2]$ (rechts). 53
- Abb. 6.3.3** Molekülstruktur des $[Cp^*Rh^{III}Q_a^2]$ (links) und $[Cp^*Rh^{III}Q_x^2]$ (rechts) 53
- Abb. 6.4.1** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[Cp^*IrQ_y]$ verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten (links) 25 mV/s - 250 mV/s; Differenziell gepulstes Voltammogramm bei 200 mV/s (rechts). 55
- Abb. 6.4.2** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[Cp^*IrQ_a]$ verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten (links) 25 mV/s - 250 mV/s; Differenziell gepulstes Voltammogramm bei 20 mV/s (rechts). 55
- Abb. 6.4.3** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[Cp^*IrQ_x]$ verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten (links) 25 mV/s, 125 mV/s, 175 mV/s und 250 mV/s, Differenziell gepulstes Voltammogramm mit 20 mV/s (rechts). 55
- Abb. 6.4.1** DFT-Rechnungen zur Elektronenauf- und abgabe und Reorganisation des Systems $[Cp^*IrQ_y]$. 56
- Abb. 6.4.4** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[Cp^*RhQ_y]$ erster Zyklus (links) und zweiter Zyklus (Mitte) mit 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 750 und 1000 mV/s; nur Oxidationseite mit 100, 250, 500 und 1000 mV/s (rechts). 57
- Abb. 6.4.5** Differenziell gepulste Voltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) des $[Cp^*RhQ_y]$ mit 20 mV/s (links) und 100 mV/s (rechts). 57
- Abb. 6.4.6** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[Cp^*RhQ_a]$ 2 Zyklen (links) mit 100 mV/s, 200 mV/s (Mitte) und 300 mV/s (rechts) ((-) erster Zyklus, (-) zweiter Zyklus), 2 Zyklen mit 1 V/s ((-) erster Zyklus, (-) zweiter Zyklus) (rechts). 57
- Abb. 6.4.7** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[Cp^*RhQ_a]$ Oxidationsseite: erster Zyklus mit 100, 200, 400, 500, 750 und 1000 mV/s (links) (links); Differenziell gepulste Voltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) des $[Cp^*RhQ_a]$ mit 20 mV/s (Mitte), 100 mV/s (rechts). 57
- Abb. 6.4.8** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[Cp^*RhQ_x]$ zwei Zyklen (links) mit 25 mV/s, ((-) erster Zyklus, (-) zweiter Zyklus) sowie beide Zyklen bei 1000 mV/s (rechts) ((-) erster Zyklus, (-) zweiter Zyklus)). 58

- Abb. 6.4.9** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_x]$, nur Oxidationsseite, zweiter Zyklus mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten 100, 200, 300, 400, 500, 750 und 1000 mV/s (links), Differenziell gepulstes Voltammogramm in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_x]$ mit 20 mV/s (Mitte), 100 mV/s (rechts). 58
- Abb. 6.5.1** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_y]$ (links) $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_a]$ (Mitte) und $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_x]$ (rechts), erste Oxidation (oben), zweite Oxidation (unten), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 . 59
- Abb. 6.5.2** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_y]$ (oben), $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_a]$ (Mitte) und $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_x]$ (unten), ersten Oxidation (links), zweite Oxidation (Mitte) und Reduktion (rechts), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 . 59
- Abb. 6.6.1** X-Band-ESR-Spektroskopie von $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_y]^+$ (links) und $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_a]^+$ bei 110 K (Mitte) und $[\text{Cp}^*\text{RhQ}_x]^+$ bei Raumtemperatur (rechts), in situ generiert in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 60
- Abb. 6.7.2** Spindichteverteilung in dem Radikalionen $[\text{Cp}^*\text{IrQ}_y]^+$. 62
- Abb. 6.7.3** Reoxidationen der Rhodiumverbindungen bei positivem Potential nach Durchlauf der Reduktion in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 63
- Abb. 7.2.1** ¹H-NMR-Spektrum des $[\text{Rh}(\text{Q}_y)(\text{Q}_y^*)]$ in CD_2Cl_2 bei RT (* Acetonitril). 64
- Abb. 7.2.2** ¹H-NMR-Spektrum des $[\text{Rh}(\text{Q}_y)(\text{Q}_y^*)]$ in *d*₆-Toluol bei RT (* Acetonitril). 64
- Abb. 7.3.1** Molekülstrukturen des $[\text{Rh}(\text{Q}_{y-\text{CH}_3})(\text{Q}_y)]$ (links) und $[\text{Ir}(\text{Q}_y)_2]$ (rechts) ^tBu-Gruppen aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. 65
- Abb. 7.4.1** Zyklovoltammogramme von $[\text{Rh}(\text{Q}_{y-\text{CH}_3})(\text{Q}_y)]$ (links) mit 100 mV/s, beide Zyklen ((-) erster Zyklus, (--) zweiter Zyklus); $[\text{Ir}(\text{Q}_y)_2]$ (Mitte) mit 100 mV/s und Platinarbeits Elektrode und Graphitarbeits Elektrode (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6). 67
- Abb. 7.5.1** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des $[\text{Rh}(\text{Q}_{y-\text{CH}_3})(\text{Q}_y)](\text{Q}_{y-\text{CH}_3})$ in der Abbildung als Q_y^* bezeichnet), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 . 68
- Abb. 7.5.2** Ausschnitt aus der IR-Spektroelektrochemie des $[\text{Rh}(\text{Q}_{y-\text{CH}_3})(\text{Q}_y)]$ (Q_{y-CH_3} in der Abbildung als Q_y^* bezeichnet), (2500 nm – 3333 nm), gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 . 68
- Abb. 7.5.3** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des $[\text{Ir}(\text{Q}_y)_2]$, gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 . 69
- Abb. 7.6.1** X-Band-ESR-Spektroskopie von $[\text{Rh}(\text{Q}_{y-\text{CH}_3})(\text{Q}_y)]^+$ bei Raumtemperatur (links), 110 K (Mitte) und Q-Band-ESR-Spektroskopie bei 5 K (rechts) in CH_2Cl_2 . 70
- Abb. 7.6.2** X-Band-ESR-Spektroskopie von $[\text{Ir}(\text{Q}_y)_2]$ bei Raumtemperatur (links), 110 K (Mitte) und Q-Band-ESR-Spektroskopie bei 5 K (rechts) in CH_2Cl_2 . 70
- Abb. 8.2.1** ¹H-NMR-Spektren des $[\text{Os}(\text{Q}_x)_3]$ bei 300 K (oben), 280 K (zweites), 260 K (drittes) und 240 K (unten) gemessen in CD_2Cl_2 , mit vergrößertem Ausschnitt des aromatischen Bereiches (Phenylprotonen) (Signal bei ca. 1.5 ppm = Aceton). 75
- Abb. 8.2.2** Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren des $[\text{Os}(\text{Q}_x)_3]$ (aliphatischer Bereich) bei 300 K (links) und 240 K (rechts) gemessen in CD_2Cl_2 . 76
- Abb. 8.2.3** ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]$ in *d*₆-Aceton bei Raumtemperatur. 76
- Abb. 8.2.3** Ausschnitt des IR-Spektrums des $[\text{Os}(\text{Q}_x)_3]$ (Feststoff) im Bereich zwischen 700 – 1650 cm^{-1} . 77
- Abb. 8.2.4** Ausschnitt des IR-Spektrums des $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]$ (Feststoff) im Bereich zwischen 700 – 1650 cm^{-1} . 77
- Abb. 8.3.1** Molekülstrukturen von $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]$ (links) und $[\text{Os}(\text{Q}_x)_3]$ (rechts). 78

- Abb. 8.4.1** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]$ (links) mit 100 mV/s beide Zyklen (-) erster Zyklus, (-) zweiter Zyklus (links); $[\text{Os}(\text{Q}_x)_3]$ (rechts) mit 100 mV/s. 81
- Abb. 8.4.2** Differenziell gepulstes Voltammogramm in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]$ (links) und $[\text{Os}(\text{Q}_x)_3]$ (rechts) mit 100 mV/s.. 81
- Abb. 8.5.1** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie für die erste Oxidation von $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]$ (links) und für die erste Oxidation des $[\text{Ru}(\text{Q}_y)_2]$ (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 . 82
- Abb. 8.5.2** Graphische Darstellung der Grenzorbitale des $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]$. 83
- Abb. 8.5.3** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie für die zweite Oxidation des $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]$ (links) und für die zweite Oxidation des $[\text{Ru}(\text{Q}_y)_2]$ (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 . 84
- Abb. 8.5.4** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie für die erste Reduktion von $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]$ (links), erste Reduktion von $[\text{Ru}(\text{Q}_y)_2]$ (Mitte) und die zweite Reduktion von $[\text{Ru}(\text{Q}_y)_2]$ (Mitte); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 . 84
- Abb. 8.5.5** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des $[\text{Os}(\text{Q}_x)_3]$ erste Oxidation (links), zweite Oxidation (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 . 86
- Abb. 8.5.6** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des $[\text{Os}(\text{Q}_x)_3]$ erste Reduktion (links), zweite Reduktion (rechts); gemessen in einer OTTLE^[64]-Zelle, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 . 86
- Abb. 8.6.1** ESR-Spektroskopie von $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]^+$ (links) bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 und Simulation (rechts). 88
- Abb. 8.6.2** ESR-Spektroskopie bei 110 K von $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]^+$ (links) und $[\text{Ru}(\text{Q}_y)_2]^+$ (rechts) in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 89
- Abb. 8.6.3** ESR-Spektroskopie von $[\text{Os}(\text{Q}_x)_3]^+$ (links) und $[\text{Os}(\text{Q}_x)_3]^-$ (rechts) CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 (x = Verunreinigung im Hohlraumresonator). 88
- Abb. 8.6.4** Spindichteabbildung des $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]^+$ (links) und $[\text{Os}(\text{Q}_y)_2]^-$ (rechts). 89
- Abb. 9.2.1** ¹H-NMR-Spektren in CDCl_3 ($^*\text{CHCl}_3$) des abpy-Me (oben) und der beiden monochlorierten Nebenprodukte abpy-MeCl(m) (oben) und abpy-MeCl(o) (Mitte). 93
- Abb. 9.3.1** Molekülstrukturen des abpy-Me (links), abpy-CN (Mitte) und abpy-NO₂Cl₂ (rechts). 94
- Abb. 9.4.1** Zyklovoltammogramme von abbi (links), abpa (zweites von links), abpy-Br (zweites von rechts) und abpy-CF₃ (rechts). Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinarbeitselektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s. 95
- Abb. 9.4.2** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, von abpy-Cl (links), abpy-CN (zweites von links), abpy-DiMeCl (zweites von rechts) und abpy-DiMeCl₂ (rechts). 95
- Abb. 9.4.3** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, von abpy-NO₂Cl (links), abpy-Me (zweites von links), abpy (zweites von rechts) und abcp (rechts). 95
- Abb. 9.5.1** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 97
- Abb. 9.5.2** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy-Me, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 98
- Abb. 9.5.3** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy-CF₃, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 98
- Abb. 9.5.4** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy-Br, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 98
- Abb. 9.5.5** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy-Cl, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 98

- Abb. 9.5.6** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy-DiMeCl, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 99
- Abb. 9.5.7** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy- NO_2Cl , erste Reduktion (links), chemische Reaktion nach der ersten Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 99
- Abb. 9.5.8** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpy-CN, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 100
- Abb. 9.5.9** IR-Spektroelektrochemie des abpy-CN, erste Reduktion in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 100
- Abb. 9.5.10** IR-Spektroelektrochemie des abpy-CN, zweite Reduktion in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 100
- Abb. 9.5.11** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abcp, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 101
- Abb. 9.5.12** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abpa, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 101
- Abb. 9.5.13** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie des abbi, erste Reduktion (links) und zweite Reduktion (rechts) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 101
- Abb. 9.6.1** X-Band-ESR-Spektroskopie des in situ erzeugten Monoanions bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 von abpy-Me (links) und abpy-DiMeCl (rechts), Platinelektroden (0.1 M Bu_4NPF_6). 103
- Abb. 9.6.1** X-Band-ESR-Spektroskopie des in situ erzeugten Monoanions bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 von abpy-DiMeCl₂ (links) und abpy-CN (rechts), Platinelektroden (0.1 M Bu_4NPF_6). 103
- Abb. 9.6.3** X-Band-ESR-Spektroskopie des in situ erzeugten Monoanions bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 von abpy- NO_2Cl (links) und abpy-Br (rechts), Platinelektroden (0.1 M Bu_4NPF_6). 103
- Abb. 9.6.4** X-Band-ESR-Spektroskopie des in situ erzeugten Monoanions bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 von abpy- CF_3 (links) und abbi (rechts), Platinelektroden (0.1 M Bu_4NPF_6). 103
- Abb. 10.4.1** Δ -Isomer des $[(\text{abpy-Me})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ und Λ -Isomer des $[(\text{abpy-Me})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$, PF_6^- aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. 107
- Abb. 10.4.2** Λ -Isomer des $[(\text{abpy-Me})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ und Δ -Isomer des $[(\text{abpy-Me})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$, PF_6^- aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. 107
- Abb. 10.4.3** Δ -Isomer des $[(\text{abpy-Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ und Λ -Isomer des $[(\text{abpy-Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$, PF_6^- aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. 108
- Abb. 10.4.4** Δ -Isomer des $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$ und Λ -Isomer des $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^{2+}$, PF_6^- aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. 108
- Abb. 10.5.1** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[(\text{abpy-Br})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (links), $[(\text{abpy-}\text{CF}_3)\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (Mitte) und $[(\text{abpy-Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. 110
- Abb. 10.5.2** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[(\text{abbi})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (links), $[(\text{abpy-}\text{NO}_2\text{Cl})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (Mitte) und $[(\text{abpy-CH}_3)\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. 110
- Abb. 10.5.3** Zyklovoltammogramme in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[(\text{abpy-Br})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (links) und $[(\text{abpy-}\text{CF}_3)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. 110
- Abb. 10.6.1** UV/Vis/NIR-Spektren in CH_2Cl_2 von $[(\text{abpy-Br})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (links) und $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (rechts). 114
- Abb. 10.6.2** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy-Br})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts). 117

- Abbildung 10.6.3** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy}-\text{CF}_3)\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts). 117
- Abb. 10.6.4** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy}-\text{CF}_3)\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts). 117
- Abb. 10.6.5** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy}-\text{Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts). 117
- Abb. 10.6.6** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy}-\text{CF}_3)\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts). 118
- Abb. 10.6.7** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abpy}-\text{NO}_2\text{Cl})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts). 118
- Abb. 10.6.8** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, des $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ Oxidation (links), erste Reduktion (Mitte) und zweite Reduktion (rechts). 118
- Abb. 10.7.1** X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektroden, des $[(\text{abbi})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$ bei Raumtemperatur (links) und 110 K (rechts). 121
- Abb. 10.7.2** X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektroden, des $[(\text{abpy}-\text{Br})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$ bei Raumtemperatur (links) und 110 K (rechts). 121
- Abbildung 11.3.1** Unterschiedliche Perspektiven der Molekülstruktur des $[[\text{Os}(\text{cym})(\text{CN}_3\text{CN})_2]_2(\mu\text{-abpy}-\text{CN})](\text{PF}_6)_2$, Hexafluorophosphat aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. 126
- Abbildung 11.3.2** Unterschiedliche Perspektiven der Molekülstruktur des $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy}-\text{Me})]\text{PF}_6$; Hexafluorophosphat aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. 126
- Abb. 11.4.1** Zyklovoltammogramme in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]^+$ (links) und $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]^+$ (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. 127
- Abb. 11.4.2** Zyklovoltammogramme in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy}-\text{Me})]^+$ (links) und $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy}-\text{Me})]^+$ (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. 128
- Abb. 11.4.3** Zyklovoltammogramm in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6) von $[[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy}-\text{CN})]^{2+}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. 128
- Abb. 11.5.1** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, von $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]^{+ \rightarrow 2+}$ (links oben), $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]^{+ \rightarrow 2+}$ (rechts oben), $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy}-\text{Me})]^{+ \rightarrow 2+}$ (links unten) und $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy}-\text{Me})]^{+ \rightarrow 2+}$ (rechts unten). 130
- Abb. 11.5.2** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, von $[[\text{Os}(\text{hmb})]_2(\text{Cl})_2]_{\rightarrow 1}(\mu\text{-abcp})]^{+ \rightarrow +}$ (links oben), $[[\text{Os}(\text{cym})]_2(\text{Cl})_2]_{\rightarrow 1}(\mu\text{-abcp})]^{+ \rightarrow +}$ (rechts oben), $[[\text{Os}(\text{hmb})]_2(\text{Cl})_2]_{\rightarrow 1}(\mu\text{-abpy}-\text{Me})]^{+ \rightarrow +}$ (links unten) und $[[\text{Os}(\text{cym})]_2(\text{Cl})_2]_{\rightarrow 1}(\mu\text{-abpy}-\text{Me})]^{+ \rightarrow +}$ (rechts unten). 131
- Abb. 11.5.3** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, von $[[\text{Os}(\text{hmb})]_2(\text{Cl})_1]_{\rightarrow 0}(\mu\text{-abcp})]^{+ \rightarrow 0}$ (links), $[[\text{Os}(\text{cym})]_2(\text{Cl})_1]_{\rightarrow 0}(\mu\text{-abcp})]^{+ \rightarrow 0}$ (rechts). 132
- Abb. 11.5.4** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, von $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]^{2+ \rightarrow 3+}$. 132
- Abb. 11.5.5** UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle, von $[[\text{Os}(\text{cym})\text{CH}_3\text{CN}]_2(\mu\text{-abpy}-\text{CN})]^{2+ \rightarrow 3+}$ (links), $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy}-\text{CN})]^{3+ \rightarrow 4+}$ (rechts). 133
- Abb. 11.6.1** X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektroden, von $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]^{+}$ bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts). 135
- Abb. 11.6.2** X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektroden, von $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abcp})]^{+}$ bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts). 135

- Abb. 11.6.3** X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektroden, von $[[\text{Os}(\text{cym})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})]^{*+}$ bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts). 136
- Abb. 11.6.4** X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektroden, von $[[\text{Os}(\text{hmb})\text{Cl}]_2(\mu\text{-abpy-Me})]^{*+}$ bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts). 136
- Abb. 11.6.5** X-Band-ESR-Spektroskopie in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektroden, von $[[\text{Os}(\text{cym})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\mu\text{-abpy-CN})]^{3+}$ bei Raumtemperatur (links) und 110K (rechts). 136
- Abb. 2.3.1** Zyklovoltammogramm in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinarbeitslektrode, (links) und differenziell gepulstes Voltammogramm (rechts) von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})](\text{PF}_6)_2$. 139
- Abb. 12.3.2** Zyklovoltammogramm in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinarbeitslektrode, (links) und differenziell gepulstes Voltammogramm (rechts) von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})](\text{PF}_6)_2$. 139
- Abb. 12.4.1** Raumtemperatur-ESR-Spektren der in situ elektrochemisch erzeugten monoreduzierten Komplexe $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})]^+$ (links) und $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})]^+$ (rechts) in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinelektroden. 141
- Abb. 12.5.1** Veränderungen der UV/Vis/NIR-Spektren im Zuge der ersten (links), zweiten (Mitte) und dritten (rechts) Oxidation von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{2+}$ in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 142
- Abb. 12.5.2** Veränderungen der UV/Vis/NIR-Spektren im Zuge der ersten (links), zweiten (Mitte) und dritten (rechts) Reduktion von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{2+}$ in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 142
- Abb. 12.5.3** Veränderungen der UV/Vis/NIR-Spektren im Zuge der ersten (links), zweiten (Mitte) und dritten (rechts) Oxidation von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2+}$ in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 143
- Abb. 12.5.4** Veränderungen der UV/Vis/NIR-Spektren im Zuge der ersten (links), zweiten (Mitte) und dritten (rechts) Oxidation von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2+}$ in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 144
- Abb. 12.5.5** Veränderungen der UV/Vis/NIR-Spektren im Zuge der vierten Reduktion von $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boppz})]^{2+}$ (links) und $[[\text{Os}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-boptz})]^{2+}$ (rechts) in CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE^[64]-Zelle. 144

Anhang E

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.3.1 Ausgewählte Bindungslängen im Kristall von $[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]$.	8
Tab. 2.3.2 Ausgewählte Bindungswinkel($^\circ$) im Kristall von $[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]$ (als O`1 und N` sind die Symmetrieäquivalent zu O1 und N bezeichnet).	9
Tab. 2.3.3 Ausgewählte Bindungslängen im Kristall von $[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]$.	9
Tab. 2.3.4 Ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) im Kristall von $[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]$ (als O` und N` sind die Symmetrieäquivalent zu O und N bezeichnet).	9
Tab.2.4.1 Halbstufenpotentiale der verschiedenen Kupferverbindungen und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Komplexe. $[\text{Cu}(\text{Q}_y)_2]$: Lit. ^[33a] und $[\text{Cu}(\text{Q}_z)_2]$: Lit. ^[23] . Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinarbeits Elektrode, bei 100 mV/s, gegen $\text{Fc}^{+/0}$.	10
Tab. 2.5.1 Absorptionswellenlängen von Bis(semichinonato)kupfer(II)-Verbindungen und den elektrochemisch erzeugten ionischen Spezies $[\text{Cu}(\text{Q})_2]^n$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2$). $[\text{Cu}(\text{Q}_y)_2]$: Lit. ^[33a] ; $[\text{Cu}(\text{Q}_a)_2]$: Lit. ^[23] . Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE ^[64] -Zelle.	13
Tab. 2.6.1 g-Werte aus ESR-Spektren, aufgenommen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}(1:1)$ (nb = nicht beobachtet).	15
Tab. 3.3.1 Ausgewählte Bindungslängen im Kristall von $[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]$.	18
Tab. 3.3.2 Ausgewählte Bindungswinkel($^\circ$) des $[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]$.	20
Tab. 3.4.1. Halbstufenpotentiale der verschiedenen Nickelverbindungen und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen. $[\text{Ni}(\text{Q}_y)_2]$: Lit. ^[33b] . Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinarbeits Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen $\text{Fc}^{+/0}$.	21
Tab. 3.5.1 Absorptionswellenlängen von Bis(semichinonato)nickel(II) und Derivaten : Lit. ^[33b, 60] . Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE ^[64] -Zelle.	22
Tab. 3.6.1 g-Werte aus den ESR-Spektren, aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinarbeits Elektrode (nb = nicht beobachtet).	24
Tab. 4.3.1 Halbstufenpotentiale der verschiedenen Cobaltverbindungen und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen. Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinarbeits Elektrode, bei 100 mV/s, gegen $\text{Fc}^{+/0}$.	28
Tab. 4.4.1 Absorptionswellenlänge von Bis(semichinonato)cobalt(II)verbindungen. Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE ^[64] -Zelle.	31
Tab. 4.6.1 g-Werte aus den ESR-Spektren, aufgenommen in CH_2Cl_2 (nb = nicht beobachtet), $[\text{Co}(\text{Q}_{\text{CF}_3})_2]$: Lit. ^[37e] .	32
Tab. 5.3.1 Ausgewählte Bindungslängen im Kristall des $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$ und $[\text{Pd}(\text{Q}_y)_2]$.	37
Tab. 5.3.3 Ausgewählte Bindungswinkel($^\circ$) im Kristall von $[\text{Pt}(\text{Q}_y)_2]$ (links), $[\text{Pd}(\text{Q}_a)_2]$ (Mitte) (als O`1 und N` sind die Symmetrieäquivalent zu O1 und N bezeichnet).	37
Tab. 5.4.1 Halbstufenpotentiale der verschiedenen Palladium- und Platinverbindungen und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen. Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), Platinarbeits Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen $\text{Fc}^{+/0}$.	40
Tab. 5.5.1 Absorptionswellenlängen von Bis(semichinonato)palladium/platin(II)-Verbindungen und den elektrochemisch erzeugten ionischen Spezies $[\text{M}(\text{Q})_2]^n$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2$). Aufgenommen in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6), OTTLE ^[64] -Zelle.	42

Tab.5.6.1 <i>g</i> -Werte, Aufgenommen in CH ₂ Cl ₂ mit Bu ₄ NPF ₆ , Platinelektrode.	44
Tab. 6.3.1 Ausgesuchte Bindungslängen im Kristall der [Cp* ^M Q]-Komplexe in Ångstrom (M = Ir, Rh; Q = Q _a , Q _y , Q _z) (X = S oder O).	54
Tab. 6.4.5 Halbstufenpotentiale der [Cp* ^M Q]-Verbindungen bei 100 mV/s und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen. Aufgenommen in CH ₂ Cl ₂ (0.1 M Bu ₄ NPF ₆), Platinarbeitslektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc ⁺⁰ .	56
Tab. 6.5.1 Absorptionswellenlängen der Rhodium- und Iridiumverbindungen und der elektrochemisch erzeugten ionischen Spezies. Aufgenommen in CH ₂ Cl ₂ (0.1 M Bu ₄ NPF ₆), OTTLE ^[64] -Zelle.	60
Tab. 6.6.1 <i>g</i> -Werte, Aufgenommen in CH ₂ Cl ₂ (0.1M Bu ₄ NPF ₆), Platinelektrode.	61
Tab. 7.3.1 Ausgesuchte Bindungslängen im Kristall des [Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y)] und [Ir(Q _y) ₂].	65
Tab. 7.3.2 Ausgewählte Bindungswinkel(°) im Kristall von [Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y)] (links), [Ir(Q _y) ₂] (rechts).	66
Tab. 7.4.1 Halbstufenpotentiale von [Rh(Q _y -CH ₃)(Q _y)] und [Ir(Q _y) ₂] und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen. Aufgenommen in CH ₂ Cl ₂ (0.1 M Bu ₄ NPF ₆), Platinarbeitslektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc ⁺⁰ .	67
Tab. 7.5.1 Absorptionswellenlängen der Rhodium- und Iridiumverbindungen und den elektrochemisch erzeugten ionischen Spezies. Gemessen in einer OTTLE ^[64] -Zelle, in CH ₂ Cl ₂ , 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ .	69
Tab. 7.6.1 <i>g</i> -Werte, Aufgenommen in CH ₂ Cl ₂ mit Bu ₄ NPF ₆ , Platinelektrode (nb = nicht beobachtet).	70
Tab. 8.3.1 Ausgesuchte Bindungslängen im Kristall des [Os(Q _y) ₂], [Ru(Q _y) ₂] ^[76] und [Os(Q _x) ₃] in Ångstrom.	79
Tab. 8.3.2 Ausgewählte Bindungswinkel(°) im Kristall von [Os(Q _y) ₂] (links), [Os(Q _x) ₃] (rechts).	79
Tab. 8.3.3 Vergleich ausgesuchter Bindungslängen mit durch DFT-Rechnungen erhaltenen Werten.	80
Tab. 8.4.1 Halbstufenpotentiale der verschiedenen Osmium- und Rutheniumverbindungen und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen (Q = 3,5-Di-tert-butylcatechol). [Ru(Q _y) ₂] : Lit ^[76] ; [Ru(Q _x) ₃] : Lit ^[77] ; [Os(Q _y) ₃] und [Ru(Q _y) ₃] : Lit ^[77] . Aufgenommen in CH ₂ Cl ₂ (0.1 M Bu ₄ NPF ₆), Platinarbeitslektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc ⁺⁰ .	81
Tab. 8.5.1 Ausgewählte, durch G03/PBE0/CPCM-Rechnungen erhaltene, erlaubte TD-DFT-Singulett-Übergänge für [Os(Q _y) ₂]; ^a [eV] und in Klammer [nm].	82
Tab. 8.5.2 Ausgewählte, durch G03/PBE0/CPCM-Rechnungen erhaltene, erlaubte TD-DFT-Singulett-Übergänge für [Ru(Q _y) ₂]; ^a [eV] und in Klammer [nm].	83
Tab. 8.5.3 Experimentelle und durch G03/PBE0/CPCM-Rechnungen erhaltene Übergänge für [Os(Q _y) ₂] ⁿ .	85
Tab. 8.5.4 Experimentelle und durch G03/PBE0/CPCM-Rechnungen erhaltene Übergänge für [Ru(Q _y) ₂] ⁿ .	85
Tab. 8.5.2 Absorptionswellenlängen der Osmium- und Rutheniumverbindungen und der elektrochemisch erzeugten ionischen Spezies.). [Ru(Q _y) ₂] : Lit ^[76] ; [Ru(Q _x) ₃] : Lit ^[77] , [Os(Q _y) ₃] : Lit ^[77] und [Ru(Q _y) ₃] : Lit ^[77] . Aufgenommen in CH ₂ Cl ₂ (0.1 M Bu ₄ NPF ₆), OTTLE ^[64] -Zelle.	87
Tab. 8.6.1 <i>g</i> -Werte, aufgenommen in CH ₂ Cl ₂ mit Bu ₄ NPF ₆ , Platinelektrode. [Ru(Q _y) ₂] ^[76] ; [Ru(Q _x) ₃] ^[77] , [Os(Q _y) ₃] ^[77] und [Ru(Q _y) ₃] ^[77] .	89
Tab. 8.6.2 Vergleich der experimentellen und berechneten (^a ADF/BP) <i>g</i> -Faktoren des [Os(Q _y) ₂] bei optimierter Geometrie.	89
Tab. 8.6.3 Vergleich der experimentellen und berechneten (^a ADF/BP) <i>g</i> -Faktoren des [Ru(Q _y) ₂] bei optimierter Geometrie.	89

- Tab. 9.4.1** Halbstufenpotentiale bei 100 mV/s und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinarbeits Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc⁺⁰. 96
- Tab. 9.5.1** Absorptionswellenlängen der 2,2'-Azobispyridinderivate. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle. 102
- Tab. 9.6.1** g-Faktoren der in situ erzeugten Monoanionen, in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinelektrode. 104
- Tab. 10.3.1** Vergleich der Protonensignale des Brückenliganden bei ausgewählten Verbindungen (nv = nicht vorhanden). Aufgenommen in CD₂Cl₂. literaturbekannte Verbindungen : [(abpy)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[90]; [(abpy)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[47], [(abcp)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[46c], [(abcp)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[91], [(abpy-Me)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[45a]. 107
- Tab. 10.4.1** Ausgewählte Bindungslängen im Kristall in Ångstrom. 109
- Tab. 10.4.2** Ausgewählte Bindungswinkel(°) im Kristall von [(abpy-Me)Ru(bpy)₂]²⁺ (links) und [(abpy-Me)Os(bpy)₂]²⁺ (rechts). 109
- Tab. 10.5.1** Halbstufenpotentiale bei 100 mV/s und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Verbindungen und im Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen : [(abpy)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[90]; [(abpy)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[47], [(abcp)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[46c], [(abcp)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[91], [(abpy-Me)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[45a]. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinarbeits Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc⁺⁰. 112
- Tab. 10.5.2** Differenzen der Halbstufenpotentiale $\Delta E_1 = |E_{ox}| + |E_{red1}|$; $\Delta E_2 = |E_{red1}| + |E_{red2}|$. 113
- Tab 10.6.1** Differenzen der Halbstufenpotentiale $\Delta E_1 = |E_{ox}| + |E_{red1}|$; $\Delta \tilde{\nu}_{1/2} =$ Halbwertsbreite in cm⁻¹; E_{op} [eV], 1ev = 8065.5 cm⁻¹, Franck-Condon-Beitrag $\chi = E_{op}$ [eV] - ΔE [V] (nb = nicht bestimmt)^[46b]. Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen : [(abpy)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[90]; [(abpy)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[47], [(abcp)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[46c], [(abcp)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[91], [(abpy-Me)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[45a]. 116
- Tab 10.6.2** Absorptionswellenlänge der Verbindungen der Form [(abpy)M(bpy)₂]⁺ⁿ (n = 3,2,1,0) (M = Os, Ru) und im Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen : [(abpy)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[90]; [(abpy)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[47], [(abcp)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[46c], [(abcp)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[91], [(abpy-Me)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[45a]. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle. 120
- Tab. 10.7.1** g-Faktoren der in situ erzeugten Monokationen in CH₂Cl₂ (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinelektrode (nb 0 nicht bestimmt). [(abpy)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[90]; [(abpy)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[47], [(abcp)Os^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[46c], [(abcp)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[91], [(abpy-Me)Ru^{II}(bpy)₂](PF₆)₂ : Lit^[45a]. Aufgenommen in CH₂Cl₂ (0.1M Bu₄NPF₆), Platinelektrode. 121
- Tab. 11.3.1** Ausgewählte Bindungslängen. 127
- Tab. 11.4.1** Potentiale der einzelnen Redoxprozesse bei 100 mV/s. Aufgenommen in CH₃CN (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc⁺⁰. 128
- Tab. 12.5.1** Absorptionswellenlängen der Verbindungen der Form [[Os(aren)]₂(X)_m(μ-L)]ⁿ (n = 0, 1, 2; m = 0, 1, 2) (X = Cl, CH₃CN). Aufgenommen in CH₃CN (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle. 134
- Tab. 11.6.1** g-Werte, Aufgenommen in CH₃CN (0.1 M Bu₄PF₆), Platinelektroden. 136
- Tab. 12.3.1** Halbstufenpotentiale und Peakpotentialabstände der hier untersuchten Komplexe. Aufgenommen in CH₃CN (0.1 M Bu₄NPF₆), Platinelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, gegen Fc⁺⁰. 140
- Tabelle 12.5.1** Absorptionswellenlängen von [[(bpy)₂Os]₂(μ-boppz)]ⁿ und [[(bpy)₂Os]₂(μ-boptz)]ⁿ (n = +5, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2). Aufgenommen in CH₃CN (0.1 M Bu₄NPF₆), OTTLE^[64]-Zelle. 144

Anhang F

Schemataverzeichnis

Schema 1.1.1 <i>cis-Platin : cis-Diammindichloroplatin(II) (links), Carboplatin : (1,1-Cyclobutandicarboxylato)diamminplatin(II) (rechts).</i>	1
Schema 1.1.2 <i>NAMI-A (links), KP1019 (rechts).</i>	1
Schema 1.1.3 <i>Repräsentative, auf Antitumoraktivität getestete metallorganische Ruthenium- und Osmiumverbindungen.</i>	1
Schema 1.1.4 <i>1,2-Dioxolen nach Deprotonierung und seine drei Oxidationsstufen: Catecholat (Q^{2-}), Semichinonat ($Q^{\bullet-}$) und Chinon (Q^0).</i>	3
Schema 1.1.5 <i>Mögliche Oxidationsstufenkombinationen in Verbindungen mit elektronentransferaktiven Metallionen ($X = O, RN, S$).</i>	3
Schema 1.1.6 <i>o-Aminophenolat nach Deprotonierung und Oxidation: o-Amidophenolat, o-Iminosemichinon, o-Iminochinon.</i>	3
Schema 1.1.7 <i>In der Dissertation eingesetzte Precursoren und die verwendeten Abkürzungen.</i>	3
Schema 1.1.8 <i>Metallorganische Sechzehnelektronenspezies der Form $[MCp^*Q]$ ($M = Ir, Rh; X = O, NPh; R = H, t^iBu$).</i>	4
Schema 1.1.9 <i>Zweielektronen-Redoxsystem, $L^0 =$ neutrale Form, $L^{\bullet-} =$ Radikalanion, $L^{2-} =$ Hydrazidoform.</i>	4
Schema 1.1.10 <i>Mögliche Koordinationsmodi des 2,2'-Azobispyridins, dinukleare Verbindungen (oben), mononukleare Verbindungen (unten).</i>	5
Schema 1.1.11 <i>Mononukleare Verbindungen (oben): Enantiomere [Λ-Isomer (links) und Δ-Isomer (rechts)]; dinukleare Verbindungen (unten) [Enantiomerenpaar $\Lambda\Lambda$- und $\Delta\Delta$-Isomer (links und Mitte) sowie die diastereomere $\Delta\Lambda$-Mesoform].</i>	5
Schema 1.1.12 <i>Precusoren für die verbrückenden Liganden.</i>	5
Schema 2.1.1 <i>Spinsituation und Geometrie der Kupferkomplexe mit Q_x und Q_y, Elektronenspin durch Pfeile ($S = \pm 1/2$) angedeutet.</i>	7
Schema 2.7.1 <i>Redoxschema von $[Cu(Q)_2]$ (mit $Q = Q_a; Q_z$).</i>	16
Schema 3.1.1 <i>Grundzustandsmodelle: Singulettbiradikal (links) und Chinon-Catechol-Resonanz (rechts) ($E = O, NR, S$).</i>	17
Schema 3.4.1 <i>Beschriebenes Reduktionsschema (oben), ECE-Mechanismus der Oxidation- (Mitte) und ECE-Mechanismus der Re-Reduktion (unten) des $[Ni(Q_x)_2]: Li^{\bullet(60)}$.</i>	20
Schema 3.5.1 <i>Elektronische Übergänge, LLCT des neutralen Komplexes (oben), LLIVCT des planaren Monoanions (Mitte) und der LLICVT des planaren Monokations (unten).</i>	21
Schema 4.2.1 <i>Darstellung verschiedener Cobaltverbindungen in Abhängigkeit vom Metalledukt.</i>	25
Schema 4.3.2 <i>Mögliches Redoxschema von $[Co(Q)_2]$ mit Alternativen von Oxidationsstufen.</i>	28
Schema 5.2.1 <i>Darstellung verschiedener Palladium/Platin-Verbindungen in Abhängigkeit von der Reaktionsführung.</i>	34
Schema 5.4.1 <i>Redoxschema von $[Pd(Q_y)_2]$, $[Pt(Q_y)_2]$, $[Pd(Q_a)_2]$ und $[Pd(Q_z)_2]$.</i>	39
Schema 5.4.2 <i>Mögliche Mechanismen der ersten und zweiten Elektronenabgabe von $[Pd(Q_y)_2]$ und $[Pt(Q_y)_2]$.</i>	40

Schema 5.9.1 Zersetzung von $[Pd(Q_y)_2]$ mit Salzsäure (oben), Bildung von $[Pd(Q_y^S)_2Cl_2]$ und Umsetzung mit Triethylamin (unten) in CH_2Cl_2 .	48
Schema 5.10.1 Überblick des unterschiedlichen Reaktionsverhalten von Palladium- und Platinsalzen mit den heteroatomsubstituierten chinoiden Liganden ($R_1 = SMe$; $R_2 = H : H_2Q_y$; $R_1 = OMe$; $R_2 = H : H_2Q_a$; $R_1 = H$; $R_2 = SMe : H_2Q_z$).	49
Schema 6.1.1 Darstellung der $[Cp^*Rh(Q)]$ Verbindungen.	51
Schema 6.1.2 Vorgeschlagener Wasserstoffoxidationskatalysezyklus ^[35a] .	51
Schema 6.2.1 Dargestellte Verbindungen.	52
Schema 6.4.1 Oxidative Addition des Methylthioether.	55
Schema 6.7.1 Oxidation von $[Cp^*IrQ_y]$ und Konformationsänderung.	62
Schema 6.7.1 Oxidationsschema für die Iridiumverbindungen des Typs $[Cp^*IrQ]$.	62
Schema 6.7.2 Oxidationsschema der Rhodiumverbindungen des Typs $[Cp^*RhQ]$.	63
Schema 6.7.3 Reduktionsschema der Rhodiumverbindungen des Typs $[Cp^*RhQ]$.	63
Schema 7.3.1 "Redoxfreiheitsgrade" des Q_y-CH_3 .	66
Schema 7.7.1 Redoxschema des $[Ir(Q_y)_2]$.	71
Schema 7.7.2 Redoxschema des $[Rh(Q_y-CH_3)(Q_y)]$ (Q_y-CH_3 in der Abbildung als Q_y^* bezeichnet).	71
Schema 8.2.1 Mögliche Isomere: $[M(Q)_3]$ (oben) links faciales Isomer (cis mit C_3 -Symmetrieachse) und rechts meridionales Isomer (trans mit C_1 -Symmetrie); $[M(Q_x)_3]$ (Mitte) links faciales Isomer und rechts meridionales Isomer; $[M(Q_y)_2]$ (unten) mit transständigen Stickstoffdonoren, cis-ständigen Sauerstoff- und Schwefeldonoren (C_2 -Symmetrieachse), das Zentralmetall wird meridonal (äquatorial) von den Liganden umgeben (links); gleiche Donoratome in Transstellung (facial) (Inversionszentrum) (Mitte); unwahrscheinliche Anordnungen mit cis-ständigen Stickstoffatomen (rechts). [$M = Ru, Os$].	73
Schema 8.8.1 Redoxschema des $[Os(Q_y)_2]$, $[Ru(Q_y)_2]$ und $[Os(Q_x)_3]$.	90
Schema 9.1.1 2,2'-Azobispyridin und literaturbekannte Derivate.	91
Schema 9.1.2 Redoxschema der Azoverbindungen.	91
Schema 9.2.1 Darstellung des 2,2'-Azobispyridins.	92
Schema 9.2.2 Neu dargestellte 2,2'-Azobispyridinderivate und verwendete Abkürzungen.	92
Schema 9.2.3 Darstellung des abpy-Me mit Nebenprodukten.	93
Schema 9.2.4 Darstellung des abpy-DiMe und abpy-DiMeCl ₂ .	94
Schema 9.4.1 Elektrochemische Reihe der ersten Reduktion der 2,2'-Azobispyridinderivate.	96
Schema 9.4.2 Elektrochemische Reihe der zweiten Reduktion der 2,2'-Azobispyridinderivate.	96
Schema 9.5.1 Erste Reduktion des abpy-NO ₂ Cl und eine mögliche mesomere Grenzstruktur des radikalischen Monoanions.	100
Schema 10.1.1 Zwei Isomere des $[(abpy)Os(bpy)_2]^{2+}$: Δ -Stereoisomer (links) und Λ -Stereoisomer (rechts).	105
Schema 10.3.1 Benennung der Protonen der verschiedenen Brückenliganden.	106

Schema 10.5.1 Redoxschema der einkernigen Osmium- und Rutheniumverbindungen.	110
Schema 10.6.1 ¹ MLCT-Übergänge durch optische Anregung ^[38] .	114
Schema 10.6.2 Potentialkurven des elektronischen Grund- und angeregten Zustands ^[38] .	115
Schema 10.6.3 Resonanzstruktur des Monokations (M = Os, Ru) ^[38] .	118
Schema 11.1.1 Redoxaktive Brückenliganden (abpy, bpip = bereits beschrieben; abcp, abpy-Me und abpy-CN in dieser Arbeit verwendet).	123
Schema 11.1.2 Mögliche Isomere zweikerniger Organometallarenverbindungen (M = Ru, Os).	124
Schema 11.2.1 Allgemeine Darstellung der zweikernigen Organoosmiumverbindungen.	124
Schema 11.2.2 Oxidation der zweikernigen Verbindungen.	125
Schema 11.4.1 Übersicht über die möglichen Chloriddissoziationsgleichgewichte sowie Elektronentransferschritte aus Lit ^[97] .	129
Schema 11.5.1 Übersicht über die Elektronentransferschritte des [Os(cym)(CH ₃ CN)] ₂ (μ-abpy-CN) ²⁺ .	134
Schema 12.2.1 Syntheschema des Liganden H ₂ boppz.	138
Schema 12.2.2 Syntheschema des Liganden H ₂ boptz.	138
Schema 14.1 In der Dissertation eingesetzte Chinonprecursoren und die verwendeten Abkürzungen.	183
Schema 14.2 o-Aminophenolat nach Deprotonierung und Oxidation: o-Amidophenolat, o-Iminosemichinonat, o-Iminochinon.	183
Schema 14.4 Neu dargestellt 2,2'-Azobispyridinderivate.	186
Schema 14.5 H ₂ boppz (3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5-dihydropyrazin) und 3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4,5-tetrazin).	188
Scheme 14.1 Quinone precursors and abbreviations used in this thesis.	189
Scheme 14.2 o-Aminophenolate after deprotonation and oxidation: o-amidophenolate, o-iminosemiquinone, o-iminoquinone.	189
Scheme 14.4 Newly prepared azobispyridin derivatives.	192
Scheme 14.5 H ₂ boppz (3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5-dihydropyrazin) and 3,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4,5-tetrazin).	193
Abb. 15.1 Mögliche Precusoren für Übergangsmetallkomplexe (2,4-Di-tert-butyl-6-((2-methylselanyl)phenyl)amino)phenol (links), 2,4-Di-tert-butyl-6-((2-(diisopropylphosphino)phenyl)amino)phenol (Mitte) und 2,4-Di-tert-butyl-6-((2-(alkyl/aryl-thio)phenyl)amino)phenol bzw. 2,4-Di-tert-butyl-6-((2-(mercaptophenyl)amino)phenol (rechts).	194
Abb. 16.2 Temperaturabhängiges Valenztautomer zwischen Cu ^I -Semichinon und Cu ^{II} -Catecholat.	195

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation, außer unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, selbständig angefertigt habe und bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

CURRICULUM VITAE

Name	Ralph Hübner	
Geburtsdatum	17. Juli 1976	
Geburtsort	Schwäbisch Gmünd	
Familienstand	ledig	
Anschrift	Ludwigstrasse 76 70197 Stuttgart	
Ausbildungshintergrund	Diplom-Chemiker, Chemisch-technischer Assistent	
Beschäftigung	Januar 2011 - dato Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart	
Anfertigung der Dissertation	Januar 2008 – dato Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Kaim, IAC Stuttgart <i>„Elektronentransferverhalten in redoxaktiven Übergangsmetallkomplexen“</i>	
Diplomarbeit	Juni – Dezember 2007 Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Kaim, IAC Stuttgart <i>„Elektrochemische, spektroskopische und strukturelle Untersuchungen des Platins, Palladiums und Rutheniums mit einem O,N,S-kordinierenden non-innocent-Chelatliganden“</i>	
Studium Diplom-Chemie	Oktober 2000 – Dezember 2007 Universität Stuttgart; Fakultät 3 Abschluss: Diplom Chemiker Note: gut (Vordiplom 2002, 4. Semester)	
Abitur	Oktober 1997 – Mai 2000 Kolping Kolleg Stuttgart, zweiter Bildungsweg	
Zivildienst & Praktikum	September 1995 – August 1997 Haus Lindenhof, ganztägiges betreutes Wohnen von sechs geistig und körperlich behinderten Menschen mit Aggressionsstörungen	
Ausbildung	Oktober 1993 – Mai 1995 Kerschensteiner Schule, Stuttgart Feuerbach Abschluss: Chemisch-technischer Assistent	
Realschule	September 1987 – Juni 1993 Realschule Leinzell	
Grundschule	September 1983 – Juni 1987	

Eichenrainschule Lindach

Auszeichnungen

Juni 2008

„Preis der Freunde der Universität Stuttgart“
- beste Abschlussarbeit der Fakultät Chemie 2007 -

Juni 2000

„Buchpreis der VCI für bestes Chemieabitur“

Publikationen

„Double redox-activity in azobenzene-quinonoid palladium(II)complexes: A combined structural, electrochemical and spectroscopic study“, Naina Deibel, David Schweinfurth, Ralph Huebner, Pierre Braunstein, Biprajit Sarkar
Dalton Trans., **2011**, in print

“Spectroelectrochemical and theoretical study of a Nitrosyl iron complex with a strongly electronaccepting porphyrin: Exploring the oxidation state alternatives” Juan Pellegrino, Ralph Hübner, Fabio Doctorovich, Wolfgang Kaim
Chem. Eur. J. **2011**, in print

“Reversible Intramolecular Single-electron Oxidative Addition Involving a Hemilabile Non-innocent Ligand”, Ralph Hübner, Sebastian Weber, Sabine Strobel, Biprajit Sarkar, Stanislav Zalis, Wolfgang Kaim
Organomet., **2011**, in print

“Use of tmpa (tmpa = tris(2-pyridylmethyl)amine as a Co-ligand in Various Quinonoid-Bridged Diruthenium Complexes”, Sarkar, Biprajit; Pattacini Roberto; Weisser, Fritz; Huebner, Ralph
Chem.Eur.J., **2010**, under revision

“Stabilising a quinonoid-bridged dicopper(I) complex by use of a dppf (dppf = (diphenylphosphino)ferrocene) backbone” Paretzki Alexa; Pattacini Roberto; Huebner Ralph; Braunstein Pierre; Sarkar Biprajit
Chem. Commun., **2010**, 46(9), 1497-9.

“First structurally characterized mono- and dinuclear ruthenium complexes derived from zwitterionic quinonoid ligands” Das, Hari Sankar; Das, Atanu Kumar; Pattacini, Roberto; Huebner, Ralph; Sarkar, Biprajit; Braunstein, Pierre
Chem. Commun., **2009**, (29), 4387-4389.

“Combining two non-innocent ligands in isomeric complexes [Pt(pap)_mQn]₀ (pap = phenylazopyridine, Q = 3,5-di-tert-butyl-catecholate)” Sarkar, Biprajit; Hubner, Ralph; Pattacini, Roberto;
Dalton Trans., **2009**, (24), 4653-4655.

Vorträge, Poster und Workshops

“Workshop für UV/Vis/NIR-IR-Spektroelektrochemie”
(praktische Ausbildung von Doktoranten in Zellenpräparation, Messtechnik und Wartung)
Buenos Aires und Tucuman, Argentinien, 7. – 21. **April 2010**

“Intramolecular Valence Distribution in Dicatecholate Complexes of Ruthenium and Osmium”
5. Koordinationschemiker Tagung in Erlangen, Deutschland, 23. **Februar 2009**

“Intramolecular Valence Distribution in Dicatecholate Complexes of Ruthenium and Osmium”
COST-Tagung in Uppsala, Schweden, 5. – 7. **Dezember 2008**

“New platinum group complexes with a tridentate non-innocent ligand”
ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, 17 – 21 **August 2008**